

Kunststoffverbundsysteme
unter besonderer Berücksichtigung dentaler Klebprobleme

Habilitationsschrift
für das Fach
"Zahnärztliche Werkstoffkunde"
dem Fachbereich Humanmedizin
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Dr. rer. nat. Ralf Janda
Frankfurt am Main

1991

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
0	Vorwort	1
1	Einleitung	1
2	Kunststoffverbundsysteme	4
2.1	Matrixharze	6
2.2	Füllstoffe	8
2.3	Additive	11
2.4	Kunststoffverbundsysteme in Medizin und Zahnmedizin	12
2.4.1	Humanmedizinische Anwendung	12
2.4.2	Zahnmedizinische Anwendung	15
2.4.2.1	Allgemeines	15
2.4.2.2	Spezielle Anwendungen	18
3	Theoretische Grundlagen der Haftung	25
3.1	Benetzung und Benetzbarkeit	25
3.2	Mechanischer Verbund	28
3.3	Chemischer und adhäsiver Verbund	31
4	Kunststoffverbundsysteme in der Zahnheilkunde	36
4.1	Verbund Kunststoff/Glas bzw. Keramik	36
4.1.1	Allgemeines	36
4.1.2	Silanisierungsprozeß	37
4.1.3	Auswirkungen der Silanisierung	40
4.2	Verbund Kunststoff/Metall	42
4.3	Verbund Kunststoff/natürliche Zahnhartsubstanzen	46
4.3.1	Verbund Kunststoff/Zahnschmelz	46
4.3.1.1	Aufbau und Struktur des Zahnschmelzes	47
4.3.1.2	Haftung Kunststoff/Schmelz	58
4.3.2	Verbund Kunststoff/Dentin	62
4.3.2.1	Aufbau und Struktur des Dentins	63

4.3.2.2	Konditionierung der Dentin-Oberfläche	71
4.3.2.3	Chemie der Dentin-Haftvermittler	80
4.3.2.3.1	Allgemeines und Klassifizierung	80
4.3.2.3.2	Aufbau, Struktur und Haftmechanismen	82
5	Problemstellung und Ziel der Arbeit	93
6	Auswahl und Herstellung der Haftvermittler	95
6.1	Allgemeines zur Auswahl	95
6.2	Allgemeines zur Herstellung	96
6.3	Haftvermittler auf Phosphorsäureester-Basis	97
6.3.1	Synthese von Bis-(methacryloyloxyethyl)- hydrogenphosphat	97
6.3.2	Herstellung des Haftvermittlers	99
6.4	Haftvermittler auf Pyrophosphat-Basis	100
6.4.1	Synthese von Tetramethacryloyloxyethyl-pyrophosphat	100
6.4.2	Herstellung des Haftvermittlers	102
7	Oberflächenkonditionierung der Zahnhartsubstanzen	104
7.1	Rasterelektronenmikroskopie als Untersuchungsmethode	104
7.2	Vorbereitung der Zähne	115
7.2.1	Auswahl und Lagerung	115
7.2.2	Präparationsmethoden	116
7.2.2.1	Mechanische und chemische Vorbehandlung	116
7.2.2.2	Entwässern und Trocknen	122
7.2.2.2.1	Allgemeines	122
7.2.2.2.2	Methode der Wahl	125
7.3	Konditionierung des Zahnschmelzes	144
7.3.1	Konditionierung mit Säuren	147
7.3.2	Konditionierung mit Basen	164
7.3.3	Konditionierung mit Komplexbildnern	164

7.3.4	Konditionierung mit Bis-(methacryloyloxyethyl)- hydrogenphosphat	169
7.3.5	Konditionierung mit Tetramethacryloyloxyethyl- pyrophosphat	178
7.3.6	Schlußfolgerungen	188
7.4	Konditionierung des Dentins	189
7.4.1	Konditionierung mit Säuren	191
7.4.2	Konditionierung mit Basen	208
7.4.3	Konditionierung mit Komplexbildnern	212
7.4.4	Konditionierung mit Bis-(methacryloyloxyethyl)- hydrogenphosphat	220
7.4.5	Konditionierung mit Tetramethacryloyloxyethyl- pyrophosphat	228
7.4.6	Schlußfolgerungen	236
8	Verbund Kunststoff/natürliche Zahnhartsubstanzen	238
8.1	Herstellung der Prüfkörper und Haftvermittler- anwendung	238
8.1.1	Prüfkörper zur Ermittlung der Schmelzhaftung	239
8.1.2	Prüfkörper zur Ermittlung der Dentinhaftung	242
8.2	Methode zur Messung der Haftfestigkeit	243
8.3	Haftfestigkeiten	249
8.3.1	Zahnschmelz	249
8.3.2	Dentin	254
8.4	REM-Untersuchungen bezüglich einer Adhäsiv- Penetration	257
8.5	REM-Untersuchungen der Klebeflächen	269
8.6	Entwicklung einer Theorie zum Verbund Kunststoff/Zahn	278
8.6.1	Verbundtheorie Kunststoff/Zahnschmelz	278
8.6.2	Verbundtheorie Kunststoff/Dentin	279

9	Schlußfolgerungen für den Verbund Kunststoff/Zahn	283
10	Zusammenfassung	286
11	Literatur	287
12	Danksagungen	322
13	Lebenslauf	323

0 Vorwort

Kernpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Beschreibung der Problematik des Verbundes zwischen den natürlichen Zahnhartsubstanzen des Menschen und den Kunststoff-Füllungsmaterialien, die zu deren Restauration eingesetzt werden. Diese Fragestellung ist für die Zahnmedizin von zentraler Bedeutung, da ein guter und dauerhafter Verbund zwischen Zahn und Füllungsmaterial eine wesentliche Voraussetzung für einen optimalen Ersatz verlorengegangener Zahnhartsubstanzen ist.

Zunächst werden in knapper Form einige allgemeine Erläuterungen zu Problemen der Kunststoffverbundwerkstoffe und Klebstoffe gegeben, wobei der Bogen ausgehend von theoretischen Überlegungen von der Technik über die Medizin bis zur Zahnmedizin gespannt wird. Diese kurze Darstellungsweise wurde hier deshalb gewählt, da die Thematik bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden ist [9]. Dann werden die vorliegenden Erkenntnisse hinsichtlich des Verbundes Kunststoff/natürliche Zahnhartsubstanzen umfassend dargelegt.

Einen breiten Raum nehmen ebenfalls die eigenen Arbeiten und Erkenntnisse zum Thema Haftung Kunststoff/natürliche Zahnhartsubstanzen ein.

1 Einleitung

Omnium rerum principia parva sunt – der Ursprung aller Dinge ist klein. Wo mehr als in der Chemie und insbesondere in der Polymerchemie bewahrheitet sich dieser Satz?

Makromolekulare Verbindungen sind nun nicht nur aus der klassischen Polymerchemie, die ja ein Spezialzweig der organischen Chemie ist, sondern auch aus der anorganischen Chemie her bekannt.

Anorganische Polymere werden vor allem durch die Elemente Bor, Silicium, Phosphor, und Schwefel in Verbindung mit Sauerstoff gebildet [3]. Das Element Bor bildet bereits in wäßriger Lösung eine Reihe sehr interessanter Polyborate, die je nach pH-Wert und Konzentration vom Diboration über das Triborat- und Tetraborat- bis hin zum Pentaboration reichen [2, 4 – 8]. Diese unterschiedlichen Polyborate können je nach den Bedingungen im wäßrigen System ausgehend von der Borsäure $B(OH)_3$, dem quasi Monomeren, erzeugt werden. Ebenso sind natürlich zahlreiche Polyphosphate, Polysulfide und Polykieselsäuren bekannt.

Die Entstehung der organischen hochmolekularen Stoffe ist ausschließlich der Dominanz des Kohlenstoffatoms zu verdanken. Die Polymerchemie, als deren Begründer sicher Staudinger genannt werden muß, hat sich im Laufe der Zeit als eigenständiges Fachgebiet entwickelt [8]. Die anorganischen Polymeren halten in keiner Weise der Vielfältigkeit der organischen hochmolekularen Verbindungen stand.

Makromolekulare Verbindungen mit besonderen Eigenschaften und von großem technischen Interesse stellen die Polysiloxane dar. Diese

polymere Substanzklasse schlägt eine Brücke zwischen der klassischen anorganischen und der klassischen organischen Chemie [10].

Alle genannten Polymere haben Verwendung in den unterschiedlichsten technischen und medizinischen Anwendungen gefunden. Insbesondere jedoch die organischen Hochmolekularen sowie die Polysiloxane haben als Werkstoffe außergewöhnliche Bedeutung erlangt.

Die vorliegende Abhandlung wird sich vor allem mit den Kunststoffen als Verbundwerkstoffe für die zahnmedizinische Anwendung beschäftigen. Die Problematik dieser Verbundkunststoffsysteme ist sehr vielschichtig und wie im folgenden gezeigt werden wird von großer medizinischer Bedeutung.

2 Kunststoffverbundsysteme

Unter Kunststoffverbundsystemen werden Werkstoffkombinationen verstanden, deren wesentlicher Bestandteil synthetische, hochmolekulare Stoffe sind. D. h., unter diese Definition fallen sowohl die Kunststoffverbundwerkstoffe, die zu Formkörpern verarbeitet werden, als auch die Klebstoffe, die zum Vereinen unterschiedlicher Materialien dienen.

Es erscheint in diesem Zusammenhang erwähnenswert, daß ein Kunststoffverbundsystem nicht notwendigerweise immer auch anorganische Bestandteile (Glasfasern oder -splitter, Metalle, etc.) enthalten muß; es gibt auch Verbundsysteme, die ausschließlich aus hochmolekularen organischen Verbindungen zusammengesetzt sind, wie beispielsweise aramidfaserverstärkte Kunststoffe. Wie die Polysiloxane (Silikone) zeigen, können die synthetischen hochmolekularen Verbindungen durchaus auch eine Zwitterstellung zwischen anorganischen und organischen Substanzen einnehmen.

Basierend auf dem oben dargestellten Sachverhalt können somit zwei grundsätzlich unterschiedliche Typen von Kunststoffverbundsystemen definiert werden [1]:

Typ a: Verbundkunststoffe, die unterschiedliche Füllstoffe in Form von Fasern, Splittern, Bändern, Kugeln, etc. enthalten, wodurch i.a. eine irgendwie geartete Verstärkung oder andere Modifizierung der Matrix erzeugt wird und die dazu dienen, Formkörper oder Beschichtungen herzustellen.

Typ b: Kunststoffe, versetzt mit Additiven und Zuschlagstoffen, die dazu dienen, eine feste und dauerhafte Verbindung zwischen unterschiedlichen oder gleichartigen Werkstoffen herzustellen.

Im folgenden soll nun eine kurze Übersicht über die allgemeine Zusammensetzung von Kunststoffverbundsystemen gegeben werden.

Der Aufbau der Kunststoffverbundsysteme ist recht komplex, da sie aus einer Vielzahl unterschiedlicher Füllstoffe und Additive zusammengesetzt sein können, die alle in bestimmter Weise miteinander wechselwirken. Hierbei kommt den Matrixkunststoffen, auch Matrixharze genannt, zentrale Bedeutung zu, da sie es sind, die Zuschlagstoffe und Additive zu einem einheitlichen neuen Werkstoff vereinigen, dessen Eigenschaften sich deutlich von denen der einzelnen Werkstoffe unterscheiden. So entscheidet beispielsweise die Art des Matrixharzes über die Verarbeitungsform des späteren Verbundkunststoffes. Dies bedeutet u. a., daß thermoplastische Materialien im Spritzguß verarbeitet werden können, Duromere (Duroplaste) dagegen in der bereits gewünschten Form erhärtet werden müssen, da sie nachträglich nicht mehr verformt, sondern nur noch mechanisch bearbeitet werden können. Auch eine Reihe von physikalischen und chemischen Eigenschaften werden, wie später noch gezeigt wird, durch das jeweilige Matrixharz beeinflusst.

Spezielle charakteristische Merkmale des Kunststoffverbundwerkstoffes, wie beispielsweise eine Steigerung der Festigkeit, können dann durch die Auswahl des jeweiligen Zuschlagstoffes eingestellt werden. Natürlich entscheidet auch der Zuschlagstoff mit über die Verarbeitungseigenschaften. Die Additive runden dann die Charakteristik des Werkstoffes ab; sie geben die Farbe (Pigmente, Farbstoffe) oder verbessern die Stabilität gegenüber Alterungsprozessen.

2.1 Matrixharze

Die Matrixharze, die für die Verbundkunststoffe des Typs a eingesetzt werden sind im wesentlichen denen sehr ähnlich, die für die Klebstoffe (Kunststoffverbundsysteme des Typs b) Anwendung finden. Natürlich werden je nach Anwendungszweck Modifikationen des jeweiligen Matrixharzes durchgeführt, um dieses quasi maßzuschneidern. Die Tabelle 2.1-1 gibt einige wichtige, häufig verwendete Matrixharze unterteilt nach Thermoplasten, Elastomeren und Duromeren wieder.

Tab. 2.1-1: Einige wichtige Thermoplaste, Elastomere und Duromere.

Thermoplaste	Elastomere	Duromere
Polyvinylchlorid Polyethylen Polypropylen Polyamide Polycarbonate Polystyrene Polyoxymethylen unvernetzte Polyacrylate unvernetzte Polymethacrylate Polyphenylenoxid Polybutylente- rephthalat Polyethylente- rephthalat Polytetrafluor- ethylen	Naturkautschuk Synthetikautschuk: - Polysiloxane - Styrol-Butadien- Polymere - Polybutadien - Polyisopren - Polychloropren	Polyurethane Epoxide unges. Polyester vernetzte Polyacry- late vernetzte Polymeth- acrylate Phenoplaste Aminoplaste

Die Tabelle 2.1-2 zeigt Beispiele einiger wichtiger Matrixkunststoffe, ihre Verknüpfungsarten und die möglichen Polyreaktionen, die zu diesen Verknüpfungsarten führen. Einzelheiten zur Chemie der Matrixkunststoffe kann der Literatur entnommen werden [3, 4, 6, 8, 9, 20, 29, 31, 32, 34].

Tab. 2.1-2: Beispiele wichtiger Matrixkunststoffe, ihren Verknüpfungsarten und der möglichen Polyreaktionen, die zu diesen Verknüpfungsarten führen.

Polymer	Verknüpfungsart	Polyreaktion
Polyacrylnitril Polyethylen Polymethacrylate Polypropylen Polystyren Polytetrafluorethylen Polyvinylacetat Polyvinylchlorid	Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung $\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	Polyaddition Polymerisation
Polycarbonate Polyester	Ester-Bindung $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \end{array}$	Polykondensation
Polyamide	Amid-Bindung $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{C}- \\ \end{array}$	Polykondensation
Polyurethane	Urethan-Bindung $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{O}- \\ \end{array}$	Polyaddition Polykondensation
Polyacetale Polyether Epoxidharze	Acetal-, Ether-Bindung $\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \end{array}$	Polykondensation
Polyimide	Imid-Bindung $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{N}-\text{C}-\text{R}-\text{C}-\text{N}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Polykondensation
Polysulfone	Sulfon-Bindung $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4- \\ \\ \text{O} \end{array}$	Polykondensation
Polysiloxane	Siloxan-Bindung $\begin{array}{c} \quad \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\ \end{array}$	Polyaddition Polykondensation

2.2 Füllstoffe

Mit Füllstoffen sind bei Raumtemperatur feste Materialien gemeint, die der Kunststoffmatrix zugesetzt werden, um deren physikalische oder chemische Eigenschaften sowohl im unpolymerisierten als vor allem auch im ausgehärteten Zustand in irgendeiner Weise zu verändern. Dabei bilden die Füllstoffe eine eigene, vom Matrixharz deutlich unterscheidbare, Phase. Die Füllstoffe haben in der Regel einen großen mengenmäßigen Anteil an der Zusammensetzung der Verbundkunststoffe des Typs a. Aber auch bei den Kunststoffverbundsystemen des Typs b (Klebstoffe) kann ihr Anteil erheblich sein.

Die Füllstoffe unterscheiden sich grundsätzlich von den Additiven. Letztere bewirken bereits in sehr geringen Mengen (von einigen ppm bis einigen Prozenten) Veränderungen der Eigenschaften der Kunststoffmatrix. Sie können fest flüssig sowie auch löslich in den Monomeren sein (siehe Kapitel 2.3).

Die Füllstoffe selbst werden nochmals in aktive und inaktive unterteilt. **Aktive Füllstoffe** sind solche, die mechanische oder andere physikalische Eigenschaften verbessern, d. h. eine irgendwie gear-tete Verstärkung bewirken; sie heißen deshalb auch Verstärkungswerkstoffe. **Inaktive Füllstoffe**, auch Extender-Füllstoffe genannt, verursachen eine Modifizierung der Matrix, die nicht unbedingt eine Verstärkung sein muß. Hierbei kann es sich beispielsweise um eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit oder eine Verminderung der Abbindekontraktion handeln. Besonders preiswerte inaktive Füllstoffe werden zur Verbilligung des Materials eingesetzt [2, 12, 15, 30]. Eine umfassende Übersicht zu den unterschiedlichen Füllstoffarten kann der Literatur [1] entnommen werden.

Damit die aktiven Füllstoffe wirken können, muß es zu Wechselwirkungen zwischen ihnen und der Polymermatrix kommen. Hier gibt es eine Reihe von Methoden, um diese Wechselwirkungen herzustellen. Eine der bekanntesten und wichtigsten ist die sogenannte Silanisierung. Hierbei handelt es sich um ein Beschichtungsverfahren, welches insbesondere bei Gläsern und Keramiken angewandt wird und zu einem guten Verbund zwischen Matrixharz und diesen Füllstoffen führt. Dieses Verfahren wird noch genauer in Kapitel 4.1 beschrieben werden. Darüberhinaus gibt es noch weitere Verfahren, die aber für die zahnmedizinischen Verbundkunststoffe keine breite Anwendung gefunden haben, so daß auf sie im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen werden soll.

Zusammenfassende Übersichten können der Literatur entnommen werden [1, 4, 34].

Tab. 2.1-3: Einige Füllstoffe und ihre Anwendungsformen.

Art der Füllstoffe

Gläser	natürl. Minerale	synth. org. Verb.	Kohlen- stoff	Metalle	Keramiken	synth. SiO ₂	sonstige
E-Glas A-Glas E-CR-Glas C-Glas R-Glas S-Glas M-Glas	Quarze Asbeste Talk Kaolin Glimmer CaCO ₃ BaSO ₄ ZnS	Polyester Polyamide Poly- ethylen Polyacry- late Polymeth- acrylate	Ruß Graphit	Beryllium Chrom Nickel Kupfer Gold Silber Bronze Stahl	Berylli- umoxid Magnesi- umoxid Alumini- umoxid Zirkonoxid	gefälltes SiO ₂ pyro- lytisch herge- stelltes SiO ₂	Carbide Boride Nitride nat. org. Verb. Metalloxide

Anwendungsformen

Fasern Schnitzel Gewebe Pulver	Pulver Fasern	Fasern Pulver	Pulver Fasern	Pulver Fasern Drähte	Pulver Fasern Whisker	Pulver	Pulver Fasern
---	------------------	------------------	------------------	----------------------------	-----------------------------	--------	------------------

2.3 Additive

Additive sind Zusätze, die bereits in geringen Mengen, in der Regel von einigen ppm bis zu einigen %, die Eigenschaften der ausgehärteten sowie auch nicht ausgehärteten Kunststoffe in bestimmter Weise beeinflussen. Initiatoren werden in diesem Sinne nicht zu den Additiven gezählt, sondern dem Matrixharz zugeordnet.

Die Additive können in vier große Gruppen eingeteilt werden. In jeder dieser Gruppen sind die Substanzen zusammengefaßt, die ganz bestimmte sich ähnelnde Eigenschaften besitzen. Es wird unterschieden zwischen Stoffen zum

- Stabilisieren von Monomeren und Polymeren
 - + Inhibitoren
 - + Antioxidantien
 - + Biostabilisatoren
 - + Lichtschutzmittel (UV-Absorber)
 - + PVC-Stabilisatoren
 - + Metalledesaktivatoren
- Vereinfachen der Verarbeitung
 - + Gleitmittel, Trennmittel, Slip-, Antislip-Blockmittel
 - + PVC-Verarbeitungshilfsmittel
- Beeinflussen der mechanischen Eigenschaften
 - + Schlagzähigkeitsverbesserer
 - + Weichmacher

- Erzeugen bestimmter Produktcharakteristika
 - + Antistatika
 - + Brandhemmstoffe
 - + Keimbildner für teilkristalline Polymere
 - + Treibmittel
 - + optische Aufheller
 - + Pigmente/Farbstoffe

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll nicht näher auf die Bedeutung und Wirkungsweise der Additive eingegangen werden. Sollten bestimmte Additive mit Zusammenhang mit einigen hier besprochenen Kunststoffverbundsystemen von Bedeutung sein, so werden diese an der jeweiligen Stelle besprochen werden. Einzelheiten zu den Additiven können der Literatur [1, 12, 16, 22].

2.4 Kunststoffverbundsysteme in Medizin und Zahnmedizin

Im medizinischen und zahnmedizinischen Bereich werden Kunststoffverbundsysteme sowohl bei den apparativen Einrichtungen und Verpackungen als auch zum Einsatz am oder im Körper des Lebewesens selbst in großem Umfang verwendet. In den folgenden beiden Kapiteln werden übersichtsartig allerdings nur die Verbundsysteme vorgestellt, die am oder im Körper zur Anwendung kommen. Das Kapitel 4 wird dann die Kunststoffverbundsysteme näher beleuchten, die für die Zahnmedizin von Bedeutung sind.

2.4.1 Humanmedizinische Anwendung

Knochenzemente auf Basis von Polymethylmethacrylat werden in der Chirurgie zur Verankerung von Gelenkprothesen, insbesondere Hüftge-

lenkprothesen, sowie zum Ausfüllen und Überbrücken von Knochendefekten eingesetzt. Die Knochenzemente bestehen i. a. aus Methylmethacrylat, welches mit einer bestimmten Menge perlformigen Polymethylmethacrylat zu einem Teig angerührt wird. Die Aushärtung erfolgt durch radikalische Polymerisation, die durch ein Redoxsystem, bestehend aus einem tertiären Amin und Dibenzoylperoxid, das auf beide Komponenten verteilt ist, ausgelöst wird. Das Polymethylmethacrylat-Perlpolymerisat wirkt quasi als organischer Füllstoff, der sowohl zur Verringerung der Aushärtungsschrumpfung als auch zur Einstellung einer für die Verarbeitung geeigneten Konsistenz dient. Weiterhin wird durch die Menge des Pulvers auch die Aushärtungstemperatur auf ein physiologisch erträgliches Maß reduziert. Manchmal werden dem Zementpulver noch Bariumsulfat oder Zirkondioxid beigegeben, damit der abgebundene Zement nach der Anwendung im Röntgenbild sichtbar wird. Um eventuellen Entzündungen vorzubeugen, versetzt man den Knochenzement häufig mit Antibiotika (Gentamycin), so daß dieser gleichzeitig als Medikamentendepot dient [7, 11, 14, 18, 19, 21, 25, 35].

Da die Festigkeitseigenschaften der oben beschriebenen Knochenzemente, die außer dem Perlpolymerisat keinerlei weitere Verstärkungswerkstoffe enthalten, noch weit von denen des natürlichen Knochens entfernt sind, sind auch Metall-, Aramid- und Kohlenstoffasern als Füllstoffe eingesetzt worden. Es hat sich erwartungsgemäß gezeigt, daß durch diese Maßnahme Steigerungen von Zug-, Scher- und Druckfestigkeit sowie eine Verbesserung des Ermüdungsverhaltens eintreten [33].

Für totale Hüftgelenk- und Knieprothesen wird mit Kohlenstoffasern verstärktes höchstmolekulares Polyethylen eingesetzt. Es hat sich

gezeigt, daß mit 10 bis 15 % (V/V) verstärktes höchstmolekulares Polyethylen einen deutlich geringeren Abrieb und eine längere Lebensdauer als unverstärktes hat [10, 28]. Bisher werden diese Werkstoffe jedoch nur in sehr geringem Umfang eingesetzt, da entweder die Matrixharze zwar biokompatibel waren, den mechanischen Anforderungen aber nicht voll gerecht werden, oder mechanisch belastbarere Matrixharze (Epoxidharze) als nicht ausreichend bioverträglich gelten. Dies führt dazu, daß nach wie vor fast ausschließlich Metallegierungen für mechanisch hochbelastete Implantate verwendet werden.

Derartige Entwicklungen, die bei Werkstoffen für technische Anwendungen i. a. sehr schnell ablaufen, dauern im medizinischen Fachbereich wesentlich länger, da hier eine intensive Prüfung der Biokompatibilität sowie des Verhaltens im Körper dieser Materialien erfolgen muß. Diese Prüfungen sind in der Regel sehr langwierig und aufwendig.

In der Humanmedizin werden **Klebstoffe** (Kunststoffverbundsysteme des Typs b) vielfach bei chirurgischen Eingriffen als nahtloser Wundverschluß eingesetzt. Diese Technik wurde erstmals 1960 im Tierversuch beschrieben. Als Materialien hierfür kommen **Cyanacrylate**, wie **Methyl- α -Cyan-acrylat** und **n-Butyl- α -Cyanacrylat**, zum Einsatz. Der nahtlose, d. h. geklebt Wundverschluß ist bisher erfolgreich bei Operationen

- der Haut
- der Sehnen
- der Gefäße
- des Magen-Darm-Traktes

- der parenchymatösen Organe (Milz, Niere, Blase, Pankreas)
- des Respirationstraktes (Lunge, Bronchien, Trachea)
- der Knochen
- des Harnleiters
- der Blase
- der Niere
- des Auges

sowie in der Neurochirurgie eingesetzt worden [26].

2.4.2 Zahnmedizinische Anwendung

2.4.2.1 Allgemeines

Die Zahnmedizin kann wahrscheinlich als der medizinische Bereich bezeichnet werden, in welchem die **Verbundkunststoffe** die größte Verbreitung gefunden haben. Hier werden sie beispielsweise eingesetzt [13, 22, 23]

- zur Herstellung kompletter Zahnprothesen.
- für Kunststoffzähne.
- zur zahnfarbenen Verblendung von metallischen Brückengerüsten.
- zum Füllen von Zähnen, die durch Karies zerstört sind.
- zum Restaurieren von diversen Zahndefekten, wie
 - * Schließen von Zahnlücken
 - * Aufbau von frakturierten Schneidezähnen

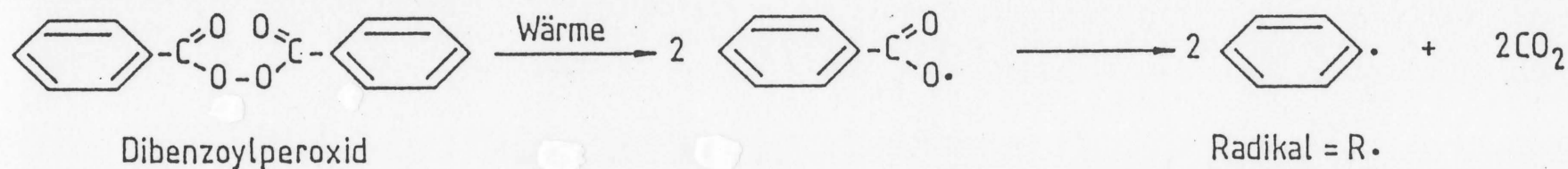
* Verblenden von verfärbten Zähnen.

- zur prophylaktischen Versiegelung von Backenzähnen.
- in der Kieferorthopädie zum Regulieren von Zahnfehlstellungen.
- zur Abformung der Mundhöhle.

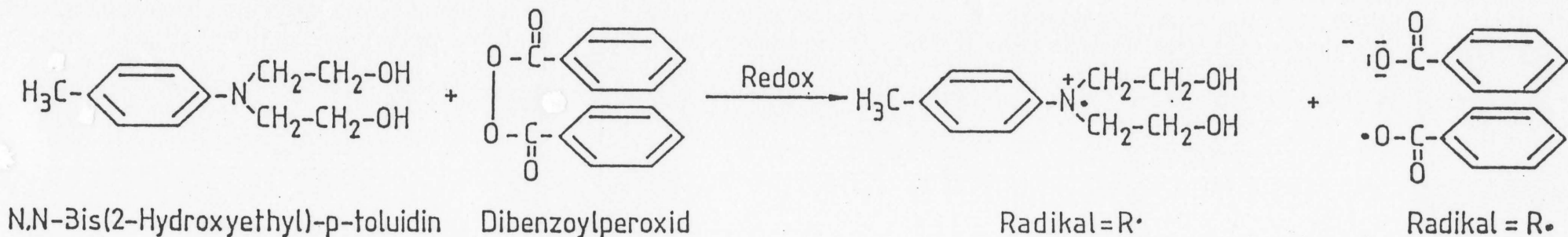
Grundsätzlich gilt für alle in der Mundhöhle verwendeten Materialien, daß sie toxikologisch unbedenklich sein müssen. Darüberhinaus müssen die Verbundkunststoffe, die über viele Jahre im Munde verbleiben (Prothesenkunststoffe, Kunststoffzähne, Materialien zum Verblenden von Brückengerüsten sowie zum Restaurieren natürlicher Zähne) sich durch eine hervorragende Mundbeständigkeit (Beständigkeit gegenüber feuchtwarmen Milieu, Mikroorganismen, Speisen, Getränke, etc.), Farbbeständigkeit sowie gute Festigkeits- und Verschleißigenschaften auszeichnen. Für die zahnärztlichen Verbundkunststoffe gibt es eine Reihe nationaler und internationaler Normen [DIN 13 913, DIN 13 922, DIN 13 931, DIN 13 930, DIN 13 914, DIN 13 907, ISO 1567, ISO DIS 4049, ISO 4823, BS 5199].

Je nach Anwendungsbereich werden unterschiedliche Monomere und Füllstoffsysteme verwendet. Die eingesetzten Monomere kommen alle aus der Klasse der Methacrylate oder Acrylate. Als Füllstoffe können Perl- oder Splitterpolymerisate bestimmter Polymethacrylate, gemahlene Gläser oder Keramiken sowie hochdisperses SiO_2 dienen. Die Aushärtung dieser Verbundkunststoffe, die in Form von Pulver und Flüssigkeit oder als Pasten angeboten werden, erfolgt durch radikalische Polymerisation. Der Kettenstart wird durch Wärme- oder Lichtenergie oder durch Redoxprozesse ausgelöst (Abb. 2.4.2.1-1).

1. thermisch härtend (Wärme, IR-Strahlung)



2. chemisch härtend (Redoxsystem)



3. photohärtend (UV-Licht, sichtbares Licht)

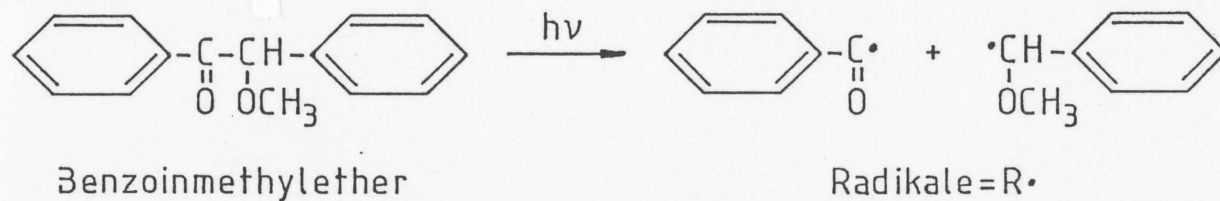


Abb. 2.4.2.1-1: Initiatoren Dentalkunststoffe

2.4.2.2 Anwendungen

Für die in der obigen Aufstellung am Ende genannten Verbundkunststoffe zur **Abformung** der Mundhöhle werden allerdings mit feingemahlenem Quarz oder hochdispersem SiO_2 gefüllte elastomere Polysiloxane angewandt. Diese Materialien können entweder durch Polyaddition oder Polykondensation abbinden.

Die **Prothesenkunststoffe** bestehen in der Regel aus einem rosa eingefärbten sehr feinem Polymethylmethacrylatperlpolymerisat und Methylmethacrylat, welches ggfs. noch Additive enthält. Zur Verarbeitung werden beide Komponenten in einem bestimmten Verhältnis miteinander vermischt, so daß ein Teig mit einer geeigneten Konsistenz entsteht. Dieser Teig wird dann in eine Gipsform gepreßt, die die Gaumenverhältnisse des jeweiligen Patienten exakt wiedergibt.

Diese individuelle Gipsform wird hergestellt, indem zunächst mit den oben erwähnten Polysiloxanmaterialien eine Abformung der Mundhöhle des Patienten gemacht wird. Die Abformung wird dann mit Gips ausgegossen, so daß ein Positivabdruck der Mundhöhle entsteht. Auf dieses Gipsmodell modelliert der Zahntechniker nach bestimmten Regeln Ober- oder Unterkiefer aus Wachs und befestigt darin auch die Kunststoffzähne. Anschließend wird das gesamte Gebilde vollständig so in Gips eingegossen, daß dieser nach dem Abbinden leicht in zwei Hälften geteilt werden kann. In der einen Gipsmodellhälfte stecken die aus dem Wachs herausgezogenen Zähne, die mit ihren Unterseiten aus dem Gips herausragen. Beide Gipsmodellhälften werden dann vom Wachs vollständig befreit, so daß, wenn sie wieder aufeinandergesetzt werden, ein Hohlraum entsteht. In diesen Hohlraum wird dann anstelle des Wachses der Prothesenkunststoff gepreßt, der auch die

Unterseiten der Zähne umschließt, so daß diese nach der Polymerisation fest verankert sind.

Ist die Pulverkomponente des Prothesenkunststoffes mit Dibenzoylperoxid versetzt, so erfolgt die Polymerisation unter Wärme, indem der in die Gipshälften gepreßte Kunststoff im Wasserbad gekocht wird. Handelt es sich aber um ein sogenanntes Autopolymerisat, so sind die Bestandteile eines Redoxsystemes auf die beiden Komponenten des Prothesenkunststoffes verteilt. Die Polymerisation startet nun eine bestimmte Zeit nach dem Vermischen.

Kunststoffzähne, die in unterschiedlichen Formen und Farben bereits in speziellen Zahnfabriken gefertigt werden, müssen neben einem ästhetischem Aussehen auch eine ausreichende Festigkeit und Abriebbeständigkeit über viele Jahre unter den Gebrauchsbedingungen aufweisen. Daher wird insbesondere bei neueren Entwicklungen noch eine bestimmte Menge hochdisperses SiO_2 zugesetzt, welches eine Verbesserung der Abriebseigenschaften bewirkt.

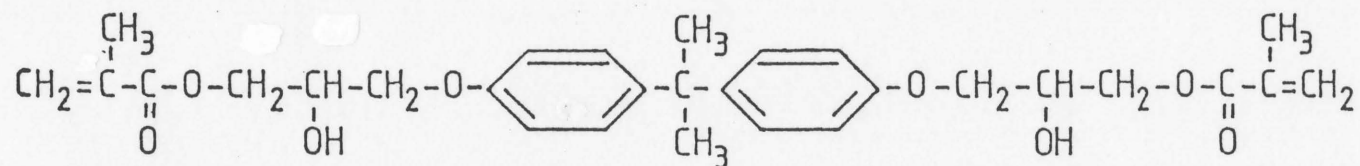
Die Verbundkunststoffe, die zur **zahnfarbenen Verblendung** von Brückengerüsten, zum **Füllen von Zähnen** sowie zum **Restaurieren anderer Zahndefekte** verwendet werden, sind hinsichtlich ihres chemischen Aufbaues recht ähnlich. Sie setzen sich prinzipiell zusammen aus

- Monomeren
- Füllstoffen
- Initiatoren
- Pigmenten
- Stabilisatoren.

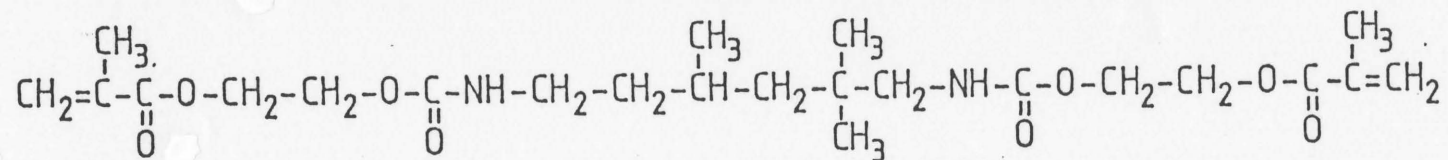
Die Einzelbestandteile werden zu gebrauchsfertigen Pasten miteinander vermischt und in den Handel gebracht.

Bei den hier eingesetzten Monomeren handelt es sich in der Regel immer um hochmolekulare Dimethacrylate (Abb. 2.4.2.2-1), die zu Polymeren mit sehr guten mechanischen Eigenschaften führen und sich gleichzeitig durch eine nur sehr geringe Aushärtungsschrumpfung auszeichnen.

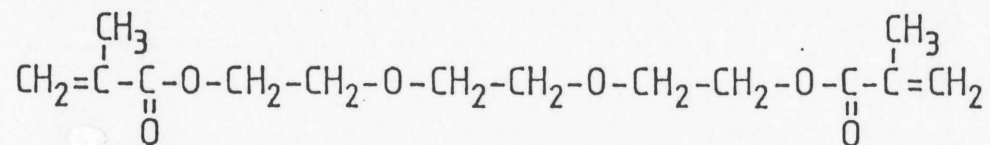
Die Füllstoffe, die zum Einsatz kommen, sind feingemahlene Glaser, Keramiken, feingemahlener Quarz (mittlere Korngrößen 1 bis 15 μm) oder hochdisperses SiO_2 (mittlere Korngröße 0,01 bis 0,04 μm). Diese anorganischen Füllstoffe werden natürlich silanisiert, so daß Füllgrade bis 87 % (m/m) erreichbar sind. Man setzt als Füllstoff oftmals Splitter- oder Perlpolymerisate verschiedener Dimethacrylate ein, die selbst bis zu 60 % (m/m) silanisiertes hochdisperses SiO_2 enthalten. Häufig werden unterschiedliche Füllstoffarten auch miteinander kombiniert. Durch dotieren der eingesetzten Gläser mit 20 bis 30 % (m/m) Schwermetallen, wie Barium oder Strontium, kann den Verbundkunststoffen röntgenpositiver Charakter verliehen werden.



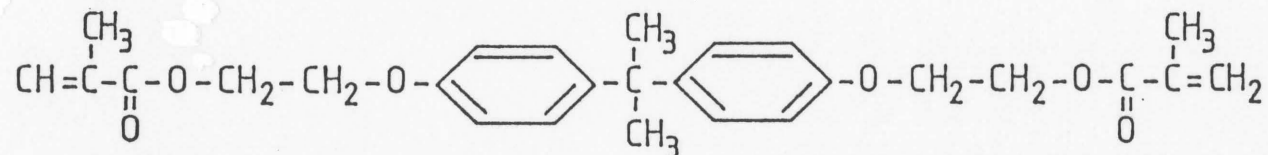
Bis-GMA = 2,2-Bis[4(3'-methacryloyl-oxy-2'-hydroxy)propoxyphenyl]propan



UDMA = 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecan-1,16-dioxy-dimethacrylat



TEDMA = Triethylenglycoldimethacrylat



Bis-EDMA = 2,2-Bis[4(3'-methacryloyl-oxy)ethoxyphenyl]propan

Abb. 2.4.2.2-1: Monomere für Füllungskunststoffe

Als Initiatoren werden Dibenzoylperoxid, Redoxsysteme und Photoinitiatoren verwendet, so daß die Polymerisation mit Wärme, durch Vermischen zweier Komponenten bei Raumtemperatur oder durch Lichtbestrahlung (auch sichtbares Licht mit einer Wellenlänge von 460 nm kann eingesetzt werden) gestartet werden kann (siehe Kapitel 2.4.2.1). Für Aushärtungsreaktionen in der Mundhöhle kommen natürlich nur die letzten beiden Möglichkeiten in Betracht.

Den Pigmenten kommt gerade für den zahnmedizinischen Einsatz große Bedeutung zu. Sie geben den Verbundkunststoffen das den natürlichen Zahnhartsubstanzen täuschend ähnliche Aussehen. Darüberhinaus müssen sie höchste Farb- und Lichtechtheit sowie Migrationsbeständigkeit unter den Bedingungen der Mundhöhle besitzen.

Die Stabilisatoren gewährleisten eine gute Lagerstabilität (drei bis fünf Jahre) der nicht ausgehärteten Pasten. UV-Stabilisatoren garantieren eine hohe Farbechtheit gegenüber intensiver Sonnenlichtbestrahlung (Gebirge) oder durch Bestrahlung in Solarien.

Die modernen Verbundkunststoffe zum Verblenden von Brückengerüsten und Restaurieren von Defekten der natürlichen Zähne genügen bereits höchsten Ansprüchen, was Ästhetik, Haltbarkeit und biologische Verträglichkeit betrifft. Ihre Gebrauchsdauer unter Mundbedingungen kann bei korrekter Verarbeitung und guter Mundhygiene des Patienten 5 bis 10 Jahre betragen. Obschon diese Werkstoffe im Frontzahnbereich unumstritten sind, so bleibt doch anzumerken daß ihr Einsatz im hochbelasteten Kauflächenbereich der Backenzähne noch Gegenstand kontroverser Diskussion ist. Grund hierfür ist ihre für diesen Einsatzbereich noch nicht vollständig ausreichende Verschleißfestigkeit.

Die Bestimmung der Verschleißfestigkeit, der bei diesen speziellen Verbundkunststoffen eine zentrale Bedeutung zukommt, kann bis heute noch nicht in zufriedenstellender Weise im Laborversuch getestet werden. Grund hierfür sind die sehr komplexen Verschleißvorgänge in der Mundhöhle, die noch insbesondere, neben den normalen Verschleißvorgängen, durch den Einfluß von Bakterien, Speisen und die ständig feuchtwarme Umgebung kompliziert werden. Daher ist man immer noch auf klinische Untersuchungen am Patienten angewiesen, um für diesen Parameter relevante Daten für das jeweilige Produkt zu erhalten. Je nach Qualität zeigen die modernen Zahnfüllungskunststoffe in den sehr hochbelasteten Kauflächenregionen der Backenzähne Materialverluste an ihren Oberflächen, die etwa $100\text{ }\mu\text{m}$ pro Jahr betragen. Man geht heute aber davon aus, daß der Verlust nicht größer als $60\text{ }\mu\text{m}$ sein darf, damit metallische Werkstoffe, wie Amalgam oder Gold, in diesem Indikationsbereich durch Verbundkunststoffe ersetzt werden können. Bei Anwendung im Frontzahnbereich zeigen die Zahnfüllungskunststoffe kaum nennenswerten Verschleiß.

In zunehmenden Maße setzt man Verbundkunststoffe auch zur Versiegelung der Kauflächen gesunder Backenzähne ein. Wie zahlreiche klinische Untersuchungen gezeigt haben, kann durch diese Maßnahme der Kariesbefall um viele Jahre verzögert werden. Als anorganischen Füllstoff enthalten diese sogenannten Versiegler meistens hochdisperses SiO_2 . Als Initiatoren werden sowohl Redoxsysteme als auch Photoinitiatoren eingesetzt.

In der Kieferorthopädie verwendet man Verbundkunststoffe für festsitzende sowie herausnehmbare Zahnregulierungsmaßnahmen.

Vor allem aber in der Zahnmedizin hat die **adhäsive Restauration** zerstörter Zahnhartsubstanzen besondere Bedeutung erlangt [5, 24, 27]. Diese Technik ermöglicht es, zahnfarbene Kunststoffe fest und dauerhaft mit dem Zahnschmelz zu verbinden. Auch wird in zunehmendem Maße versucht, zum Dentin des Zahnes, welches unter der ca. 1 bis 2 mm starken Schmelzschicht liegt und bereits einen sehr ausgeprägten organischen Charakter besitzt, eine chemische Bindung herzustellen. Mit der Problematik, Haftung zu den natürlichen Zahnhartsubstanzen herzustellen, wird sich die vorliegende Arbeit ausführlich beschäftigen, so daß an dieser Stelle keine weitere Vertiefung dieses Themas erfolgen soll.

3 Theoretische Grundlagen der Haftung

Eine Übersicht zu dieser Thematik kann der Literatur [5] entnommen werden.

Die Haftung eines Klebstoffes oder Adhäsives auf bzw. an einem Substrat kann auf drei prinzipiell unterschiedlichen Wegen erfolgen.

Man kann hier unterscheiden zwischen

- mechanischer Verbund,
- chemischem Verbund und
- adhäsivem Verbund.

Die Übergänge zwischen diesen drei Verbundarten sind mit Sicherheit fließend, so daß im Einzelfall eine klare Unterscheidung fast unmöglich ist. Allerdings wird in der Regel jedoch immer eines der Verbundprinzipien überwiegen. Näheres zu den Haftungstheorien ist der Literatur zu entnehmen [1, 2, 4, 6, 8 - 10].

3.1 Benetzung und Benetzbarkeit

Damit die Klebstoffe eine gute Wirksamkeit besitzen, müssen sie in einen engen Kontakt mit den zu klebenden Oberflächen treten können. Der Vorgang, der zur Herstellung dieses engen, molekularen Kontaktes, zwischen Klebstoff und zu klebender Oberfläche führt, wird als Benetzung bezeichnet. Die Bereitschaft der Oberfläche sich benetzen zu lassen, nennt man Benetzbarkeit.

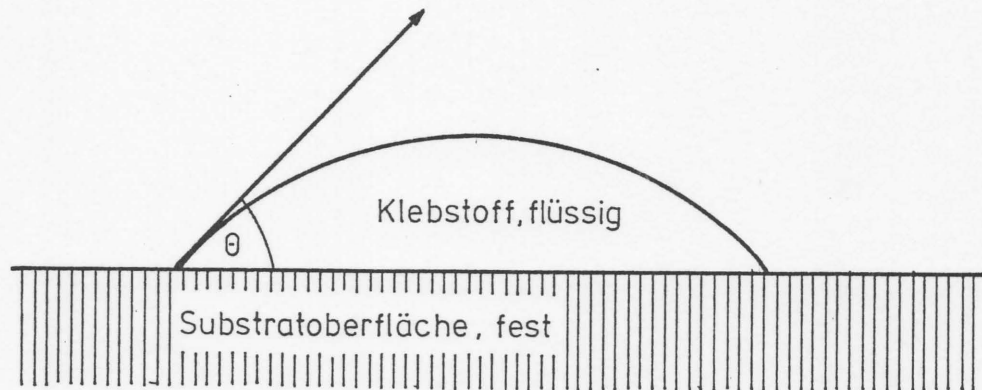
Ein Maß für Benetzbarkeit einer Oberfläche durch eine bestimmte Flüssigkeit ist der sogenannte Kontakt- oder Randwinkel, der sich zwischen beiden Partnern ausbildet (Abb. 3.1-1).

Abb. 3.1-1: Schematische Darstellung des Kontaktwinkels [5].

θ Rand- oder Kontaktwinkel

$\theta = 0^\circ$ vollständige Benetzung der Substratoberfläche

$\theta = 90^\circ$ keine Benetzung der Substratoberfläche



Die Benetzung der Oberfläche mit dem Klebstoff ist umso besser, je kleiner der Kontaktwinkel ist, d. h. je weniger stark ausgeprägt die Tropfenform ist. Eine optimale Benetzung ist bei einem Kontaktwinkel von null vorhanden, d. h. der Klebstoff bildet eine quasi monomolekulare gleichmäßige Schicht auf der Substratoberfläche aus. Wesentliche Voraussetzung für eine gute Benetzung ist, daß die Oberflächenspannung (auch Oberflächenenergie genannt) des Klebstoffes kleiner oder zumindest gleich derjenigen der Oberfläche des zu benetzenden (zu klebenden) Festkörpers ist.

Dies ist der Grund dafür, daß sich Feststoffe mit hohen oder mittleren Oberflächenenergien, wie Metalle, Porzellan, Glas oder Holz

leichter verkleben lassen als Kunststoffe. Die Oberflächenenergien der Kunststoffe sind nämlich oftmals sogar geringer als die der Klebstoffe. Dies trifft vor allem für Polytetrafluorethylen zu, was die Ursache dafür ist, daß dieses Material nahezu nicht verklebbar ist [2, 3, 6, 7, 9, 10]. Die Tabelle 3.1-1 zeigt die Oberflächenenergien einiger Werkstoffe und Klebstoffe im Vergleich.

Tab. 3-1: Oberflächenenergien einiger Klebstoffe und Werkstoffe [5].

Stoffart	Beispiele	Oberflächenenergie N/mm ²
Klebstoffe	säurehärtendes Phenolharz	78
	Harnstoff-Formaldehydharz	71
	Phenol-Resorcinharz	48
	Caseinharz	47
	Epoxidharz	30-47
	Polyvinylacetat-Dispersion	38
	Nitrocellulose	26
Kunststoffe	Polyamid 66	46
	Zellglas	45
	Polyester	43
	Polyvinylchlorid	40
	Polyvinylalkohol	37
	Polycarbonat	34-37
	Polymethylmethacrylat	33-44
	Polystyren	33-35
	Polyethylenterephthalat	32-36
	Polyethylen	31
	Polydimethylsiloxan	24
	Polytetrafluorethylen	18
Metalle	Eisen	1650
	Chrom	1600
	Nickel	1500
	Kupfer	1300
	Aluminium	850
	Zinn	600
Naturstoffe	Cellulose	200
Flüssigkeiten	Wasser	73
	Aceton	24
	Ethanol	22
	Ether	17

Aus dem über die Benetzung und Benetzbarkeit gesagtem wird unmittelbar deutlich, warum der Vorbehandlung der zu klebenden Oberflächen soviel Bedeutung beizumessen ist. Durch die jeweiligen Vorbehandlungsprozesse werden die Werkstoffoberflächen freigelegt, wodurch erst ein inniger Kontakt zum Klebstoff möglich ist.

Es sei hier angemerkt, daß die Phänomene der Benetzung, Benetzbarkeit, Oberflächenspannung und -energie allgemeine wichtige Prinzipien der Oberflächenchemie und -physik sind und generelle Anwendung bei der Betrachtung von Grenzlächenvorgängen zwischen Feststoffen und Flüssigkeiten finden (siehe hierzu Lehrbücher der physikalischen Chemie).

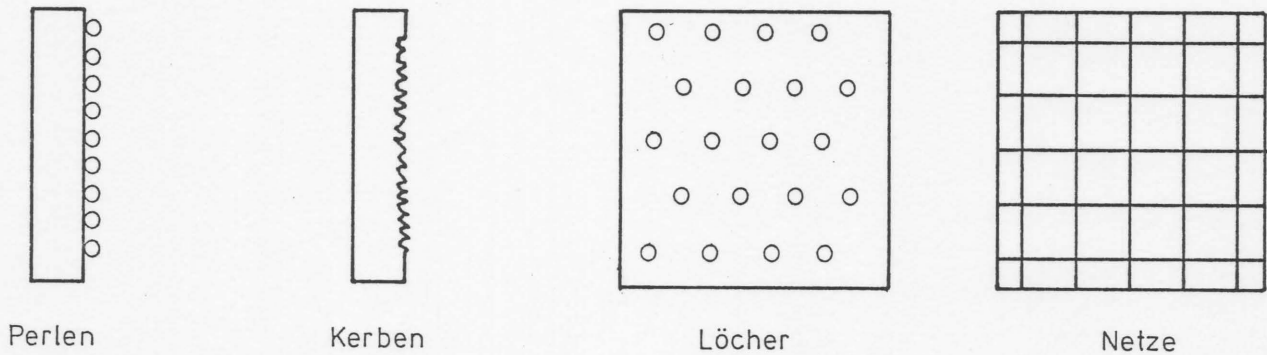
Eine gute Benetzung ist für den Erfolg aller drei der oben erwähnten Verbundprinzipien eine wichtige Voraussetzung. Dies ist für den chemischen und adhäsiven Verbund sofort einleuchtend, nicht jedoch unbedingt für den mechanischen. Aber auch der mechanische Verbund kann nur dann optimal funktionieren, wenn Klebstoff und Substratoberfläche einen engen Kontakt zueinander haben und beispielsweise Lufteinschlüsse keinen schwächenden Einfluß ausüben können.

3.2 Mechanischer Verbund

Der mechanische Verbund zwischen Klebstoff und den zu fügenden Materialien kann auf unterschiedliche Weise hergestellt werden. Dieser Verbundmechanismus basiert prinzipiell auf einer physikalischen Verankerung bzw. Vernetzung von Klebstoff und Unterlage, deren Grundlage Makro- oder Mikroverankerungsstellen sowie Verankerungen auf molekularer Ebene sein können.

Makroverankerungen sind mit dem bloßen Auge erkennbar. Es kann sich hierbei um Positivformen, wie Perlen, Netze oder Stäbe oder um Negativformen, wie untersichgehende Kerben und Mulden oder sogar durchgehende Bohrungen handeln. Auch Kombinationen aus Positiv- und Negativformen, nämlich Verzahnungen der zu klebenden Teile werden häufig eingesetzt (Abb. 3.2-1).

Abb. 3.2-1: Beispiele für Makroverankerungen [5].



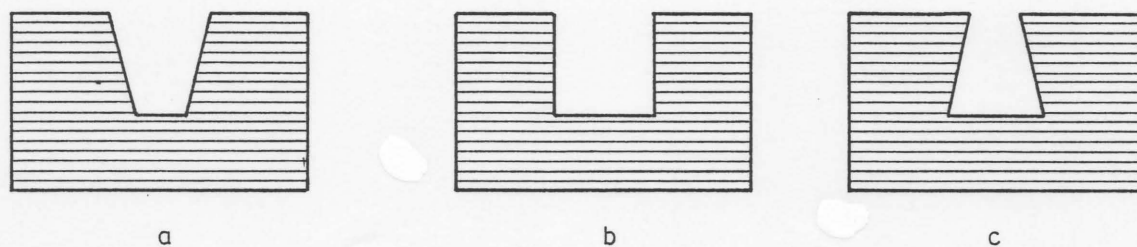
Die Positivformen werden beispielsweise für zahntechnische Spezialanwendungen immer dann eingesetzt, wenn ein Metallgerüst mit Kunststoff verbunden werden soll. Oft aber werden Negativformen oder Verzahnungen zur mechanischen Unterstützung bei vielen Klebproblemen angewandt. Hier sei nur an die Verleimungen von Holz zur Herstellung verschiedenartigster Gegenstände erinnert, bei denen in der Regel nie Stoß an Stoß, sondern immer über eine Verzahnung geklebt wird.

Mikroverankerungen sind nur noch unter Zuhilfenahme von Mikroskopen, oft sogar nur unter Verwendung des Rasterelektronenmikrosko-

pes, sichtbar zu machen. Derartige Mikroverankerungen werden in der Regel auf den zu klebenden Werkstoffoberflächen durch Sandstrahlen, Anrauhern, Ätzen mit geeigneten Chemikalien (Säuren, Basen) sowie durch elektolytische oder elektrische Prozesse erzeugt. Durch diese Verfahren können besonders gut wirksame Mikroverankerungen auf den Oberflächen von nicht edlen Metallen bzw. Metallegierungen erzeugt werden. Für die Zahntechnik sind besondere Metallegierungen entwickelt worden, die eine gut säurelösliche und eine schwer säurelösliche Phase besitzen, so daß sich bei Säureätzung Mikroverankerungen ausbilden können.

Manche Werkstoffe, wie beispielsweise Holz, Papier oder Pappe besitzen aufgrund ihrer porösen Struktur natürliche Mikroverankerungen in die der Klebstoff eindringen kann. Für das Ausmaß der Verbundfestigkeit, die durch Mikroverankerungen bewirkt wird, ist natürlich auch die Form sowie der Durchmesser der Poren von Bedeutung. Die Abbildung 3.2-2 zeigt schematisch die drei möglichen Porenformen. Es ist sicher sofort anschaulich klar, daß die Form c die besten Haftfestigkeiten bewirken wird. Natürlich haben die Wände der Poren auch wieder Rauigkeiten.

Abb. 3.2-2: Prinzipiell mögliche Porenformen nach [5].



Einen Spezialfall stellt der mechanische Verbund auf **molekularer Ebene** dar. Manche Kunststoffe lassen sich durch Lösungsmittel gut anlösen (z. B. PMMA durch Aceton), was zu einer "Aufweichung" der Oberfläche und somit zu einer Auflockerung der polymeren Fadenmoleküle führt. Werden zwei solcher Kunststoffe mit ihren angelösten Oberflächen gegeneinander gepreßt, so verknäueln sich die Polymerketten der zu fügenden Teile nach dem Verdunsten des Lösungsmittels fest miteinander. Hierdurch entsteht eine starke physikalische Vernetzung und damit ein fester Verbund beider Teile.

3.3 Chemischer und adhäsiver Verbund

Echte kovalente **chemische Bindungen** können sich zwischen Klebstoff und Substratoberfläche nur dann ausbilden, wenn beide Partner reaktive Gruppen besitzen. Ein Beispiel hierfür ist die Silanisierung anorganischer Füllstoffe mit Methacrylsilanen, die auch zur Polymerisation fähig sind (siehe Kapitel 4.1). Die Bindungsenergien der kovalenten Bindungen sind sehr hoch, sie liegen zwischen ca. 300 und 800 kJ/Mol (Tab. 3.3-1), so daß bei Klebungen, denen dieser Verbundmechanismus zugrunde liegt, immer sehr Haftfestigkeiten erzielt werden. vergleichsweise sei erwähnt, daß die Gitterenergien von Salzen, also von Ionenkristallen noch wesentlich höher liegen können. Der Kochsalzkristall hat eine Gitterenergie von 766 kJ/Mol, Al_2O_3 eine von 15100 kJ/Mol. Die hier beschriebenen "echten" chemischen Bindungen sind in der Klebstoffchemie zwar anzutreffen, nicht aber der Regelfall.

Tab. 3.3-1: Bindungsenergien einiger Atom- und Nebenvalenzbindungen
[5].

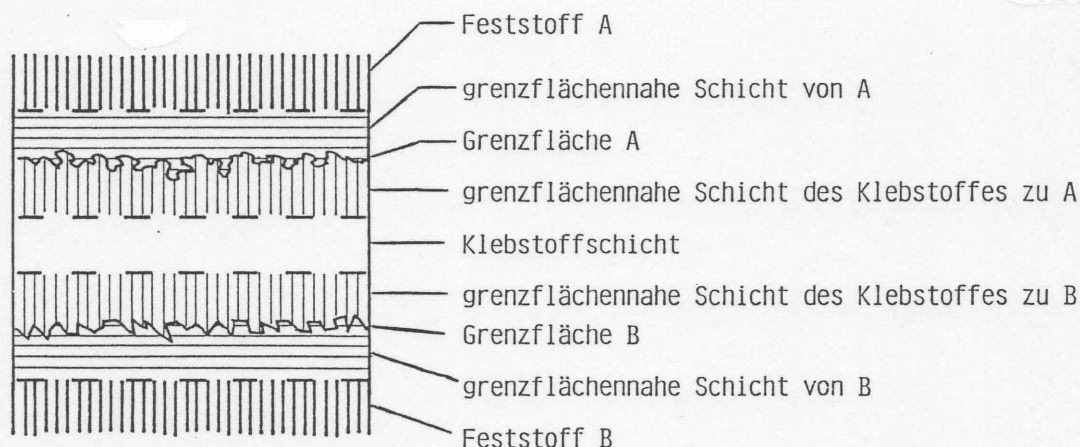
Atombindung	Bindungsenergie kJ/Mol (25 °C)	Nebenvalenz- bindung	Bindungsenergie kJ/Mol (25 °C)
C - C	347	van der Waals	
C = C	613	(Dipol-Dipol)	8,5 - 17
C \equiv C	837	Wasserstoff-	
C - N	325	brücken	17 - 50
C = N	615	resonanzstabi-	
C \equiv N	892	lisierte aromat.	
C = O	754	und heterocyc-	
C - S	273	lische Systeme	170 - 300
N - N	164		
N = N	420		
Si - O	445		

Der für Klebungen sicher wichtigste und am häufigsten anzutreffende Haftmechanismus ist der **adhäsive Verbund**. Unter dem Begriff adhäsiver Verbund oder Adhäsion soll aller Bindungsmechanismen verstanden werden, die das Zusammenhalten von Materie an Grenzflächen bewirken. Dies sind in erster Linie Wasserstoffbrückenbindungen (Bindungsenergien siehe Tabelle 3.3-1), van der Waals-Bindungen (Bindungsenergien siehe Tabelle 3.3-1) sowie auch mechanische Verankerungen aufgrund von Mikroverankerungen. Daß auch der Verbund durch Mikroverankerungen mit zu den Adhäsionsmechanismen gezählt werden muß, geht unmittelbar aus der Überlegung hervor, daß es keine ideal glatte strukturlose Oberfläche gibt. Natürlich ist auch das partielle Auftreten kovalenter, ionischer oder metallischer Bindungsarten sowie von Komplexbindungen mit zu erwägen. Ausgenommen sein soll hier allerdings der mechanische Verbund aufgrund von Makroverankerungen.

Eine wesentliche Ursache für die Ausbildung adhäsiver Kräfte ist sicherlich die Tatsache, daß eine energetisch begünstigte molekula-

re Nahordnung zwischen Klebstoff und Substratoberfläche vorliegt. Das energetische Verhalten dieser Nahordnung gehorcht den Gesetzen der klassischen Thermodynamik. Daher können durch theoretisch-mathematisch hergeleitete Zusammenhänge einige Aussagen über Haftfestigkeiten gemacht werden, die jedoch durch empirisch ermittelte Werte nicht immer bestätigt werden können. Immerhin lassen sich für vier Bereiche einige Faktoren definieren, die auf Charakter und Größe der Adhäsion und damit auf die Klebfestigkeit einen Einfluß haben [6] (Abb. 3.3-1).

Abb. 3.3-1: Schematische Darstellung der Grenzflächenbereiche bei einer Klebeverbindung nach [5].



Im folgenden sind diese vier Bereiche mit ihren Faktoren, die die Festigkeit der Klebeverbindung beeinflussen, dargestellt:

- a) Bei den **Feststoffen** sind deren chemischer Aufbau und mechanischen Eigenschaften zu nennen. Der chemische Aufbau beinhaltet die atomare und molekulare Struktur sowie den Reinheitsgrad.
- b) Für die **grenzflächen-nahen Schichten des Feststoffes** ist die Struktur der Oberfläche in Abhängigkeit von Art und Dauer der Vorbehandlung sowie des Zeitraumes zwischen Vorbehandlung und Benetzung mit dem Klebstoff von Bedeutung.
- c) Für die **Grenzfläche selbst** sind die Oberflächenenergie- bzw. spannungsverhältnisse zu nennen. Für eine gute Adsorption bzw. Benetzung muß die Oberflächenspannung des Klebstoffes möglichst deutlich geringer sein als die Oberflächenenergie des Substrates. Mögliche Konkurrenzadsorptionen, beispielsweise durch Wasser, können eine Rolle spielen. Weiter zu beachten ist die Orientierungsmöglichkeit des Klebstoffes während der Verfestigungsphase.
- d) Beim **Klebstofffilm** sind sein chemischer Aufbau, seine makromolekulare Struktur und mechanischen Eigenschaften zu nennen.

Alle hier genannten Einflußgrößen beziehen sich nur auf das statische Verhalten einer Klebverbindung unter normaler Beanspruchung. Bei dynamischen, thermischen oder anderen Belastungen (z. B. Einfluß von Chemikalien) kommen weitere Einflußgrößen hinzu, die die Gesamtsituation noch komplexer gestalten.

Aus der obigen Darstellung wird ebenfalls deutlich, wie wichtig die Vorbehandlungsmethoden sind, damit eine gute Benetzung und damit ein enger molekularer Kontakt, der Voraussetzung für die Ausbildung chemischer und adhäsiver Bindungen ist, zustande kommt.

Im folgenden Kapitel 4 werden wir nun einige spezielle, für die zahnmedizinischen Werkstoffe aber sehr bedeutungsvolle, Kunststoffverbundsysteme, besprechen.

4 Kunststoffverbundsysteme in der Zahnheilkunde

Bei den zahnmedizinischen Werkstoffen, insbesondere wenn es sich um Kunststoffe oder um Kombinationen aus Kunststoffen mit anderen Werkstoffen handelt, kommt der Frage nach einem dauerhaften Verbund dieser Materialien untereinander oder zu den Zahnhartsubstanzen große Bedeutung zu. Die Kunststoffverbundsysteme haben in der Mundhöhle sehr harten Bedingungen Widerstand zu leisten. Neben den sehr hohen auftretenden Kaukräften beeinträchtigen auch das stets feucht-warme Klima, Bakterien, Speisen sowie Getränke die Festigkeit der Verbundsysteme. Übersichten zu diesem Thema können der Literatur entnommen werden [90, 92, 134, 135].

4.1 Verbund Kunststoff/Glas bzw. Keramik

4.1.1 Allgemeines

Der Verbund von Kunststoff zu Glas bzw. zu Keramik spielt bei den zahnmedizinischen Verbundsystemen in zweifacher Weise eine Rolle. Zum einen ist dieser Verbund eine wesentliche Voraussetzung, um hochfeste und abrasionsresistente Zahnfüllungs- sowie Kronen- und Brückenverblendkunststoffe herzustellen. Wie bereits erwähnt (siehe Kapitel 2.4.2.2) werden diese Materialien in hohen Prozentsätzen mit anorganischen Füllstoffen, wie fein gemahlenen Gläsern, Keramiken oder hochdisperssem SiO_2 , gefüllt, wodurch sie in erheblicher Weise verstärkt werden. Zum anderen werden aber auch in verstärktem Maße Inlays aus Keramiken oder Glaskeramiken hergestellt, die mit Kunststoffen in den zuvor geeignet präparierten Zahnkavitäten "eingeklebt" werden. Auch hier ist ein guter Verbund zwischen Keramik-inlay und Kunststoff einerseits sowie Kunststoff und natürlicher

Zahnhartsubstanz andererseits anzustreben. Die Verbunde der Kunststoffe bzw. Matrixharze zu den anorganischen Materialien (Füllstoffe oder Keramikinlays) lassen sich nun durch einen bestimmten Beschichtungsprozeß, die sogenannte **Silanisierung**, herstellen.

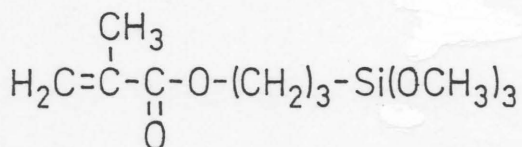
Die **Silanisierung** [165] ist heute die wichtigste und wirksamste Methode zur Oberflächenbehandlung von Gläsern und natürlichen und synthetischen Kieselsäuren. Grundsätzlich können auch alle anderen Feststoffe, die an ihren Oberflächen Hydroxylgruppen tragen, silanisiert werden. Im folgenden werden einige Beispiele für silanierbare Feststoffe genannt.

- Gläser jeder Zusammensetzung und Anwendungsform
- natürliche und synthetische Kieselsäuren wie:
 - + Sand, Quarz, Diatomeenerde
 - + hochdisperses SiO_2
- Metalloxide
- Kaolin
- Glimmer
- Feldspat, Nephelin-Syenit
- Wollastonit
- Keramiken

4.1.2 Silanisierungsprozeß

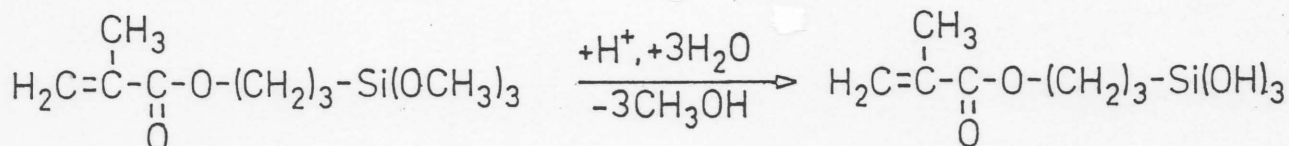
Unter Silanisierung wird die Oberflächenbehandlung der oben genannten Füllstoffe mit speziellen Silanen verstanden. Die Silane besitzen Zwittercharakter, d.h. sie haben sowohl einen organischen als auch einen anorganischen Molekülanteil. Ein für zahnmedizinische Kunststoffverbundsysteme häufig eingesetztes Silan ist das 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan (Schema 4.1.2-1).

Schema 4.1.2-1:



bevor nun das Silan an die Füllstoffoberfläche gekoppelt werden kann, müssen zunächst die an das Silicium gebundenen Methoxygruppen hydrolysiert werden (Schema 4.1.2-2).

Schema 4.1.2-2:

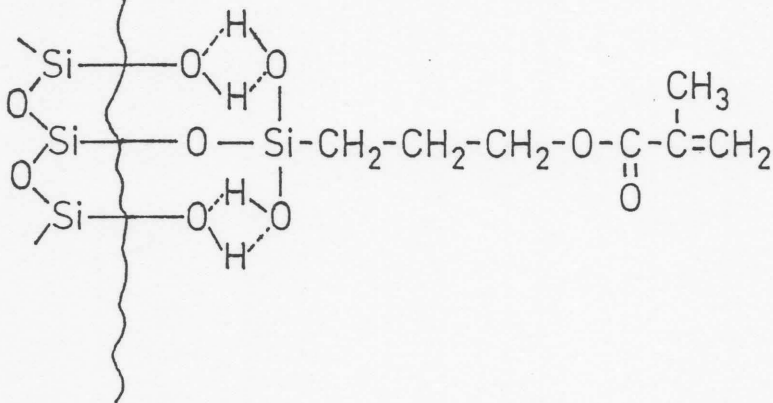
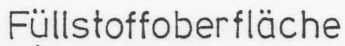


Diese Reaktion kann entweder an der Oberfläche selbst ablaufen, oder sie wird in saurer wässriger Lösung vor dem Beschichtungsprozeß ausgeführt. Das hierbei entstandene Silanol kann bei guter Verteilung einen gleichmäßigen Überzug auf dem Füllstoff bilden und mit dessen Oberflächenhydroxylgruppen unter Ausbildung kovalenter Bindungen kondensieren oder Wasserstoffbrückenbindungen eingehen [42, 51, 52, 107, 145, 171] (Abb. 4.1.2-1).

Bei dieser Kondensationsreaktion, die in der Regel durch einen Temperungsprozeß bei etwa 100 °C unterstützt wird, bilden sich auf den

Füllstoffen Überzüge mit Dicken zwischen ca. 5 bis 20 nm, die vollständig hydrophob und damit auch wasserunlöslich sind.

Abb. 4.1.2-1: Reaktion des Silanols mit den Oberflächen OH-Gruppen eines anorganischen Füllstoffes.



4.1.3 Auswirkungen der Silanisierung

Die Auswirkungen der Silanisierung, wie hydrophobierender Effekt und Verbund zum Matrixharz, werden im folgenden beschrieben.

Der hydrophobierende Effekt kommt dadurch zustande, dass der wasserabweisende organische Rest des gebundenen Silans vom Füllstoff weg nach außen steht wie die Stacheln eines Igel. Wie stark diese Hydrophobierung ist wird deutlich, wenn man einen silanisierten Füllstoff versucht in Wasser aufzuschlämmen. Bei guter Silanisierung

gelingt dies nämlich nicht, sondern der Füllstoff schwimmt wie ein Öltropfen auf der Wasseroberfläche und wird nicht einmal benetzt.

Dieser Versuch wird auch häufig dazu verwendet, um die Qualität der Silanisierung eines Füllstoffes zu überprüfen (Schwimmtest). Bedingt durch den starken wasserabweisenden Charakter, den der Füllstoff angenommen hat, verringert sich natürlich auch die Wasseraufnahme des Verbundkunststoffes erheblich.

Die Verringerung der Wasseraufnahme ist aber nicht der einzige Effekt, der durch die Silanisierung bewirkt wird. Bedingt durch die starke Hydrophobie ist es überhaupt möglich, die Füllstoffe in extrem hohen Anteilen dem Matrixharz zuzumischen zu können. Dies ist darauf zurückzuführen, daß durch die Silanbeschichtung eine gute Benetzbarkeit des Füllstoffes erreicht wird, was wiederum zur Folge hat, daß Lufteinschlüsse an den Phasengrenzen vermieden werden. Hierdurch werden notwendige Voraussetzungen für gute Verbundeigenschaften geschaffen.

Die aber wohl wichtigste aus einer guten Silanisierung resultierende Folge ist die Ausbildung einer chemischen Bindung zwischen Matrixharz und dem beschichteten Füllstoff. Das oben gezeigte Methacrylsilan kann also mit den Methacrylgruppen des Matrixharzes oder des Methacrylatfestsetzungszementes chemisch reagieren und somit einen festen Verbund zwischen dem anorganischen und dem organischen Teil des Kunststoffverbundsystemes herstellen.

Dieser gute chemische Verbund zeigt sich auch beim Vergleich der mechanischen Werte eines Kunststoffes, der mit dem gleichen anorganischen Füllstoff einmal in silanisiertem, das andere Mal in unsilanisiertem Zustand gefüllt ist (Tab. 4.1.3-1).

Tab. 4.1.3-1: Mechanische Eigenschaften eines hochvernetzten Polymethacrylates, welches mit 72 % (m/m) Glas ($d_{50} = 6 \mu\text{m}$) gefüllt ist [89, 94].

		silanisiert	unsilanisiert
Biegefestigkeit	N/mm ²	105	30
Druckfestigkeit	N/mm ²	310	170
Vickershärte, HV10	N/mm ²	590	350

Allerdings bleibt hinsichtlich der Haftvermittlung zwischen Füllstoff und Matrixharz durch Silane zu bemerken, daß anscheinend in feuchtem Milieu die Silan/Füllstoff-Bindung allmählich wieder hydrolysiert wird. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß sich die mechanischen Eigenschaften von wassergelagerten Prüfkörpern mit der Dauer der Lagerung verschlechtern [165].

4.2 Verbund Kunststoff/Metall

Der Verbund Kunststoff/Metall ist in Zahnmedizin und Zahntechnik ebenfalls von großem Interesse. Er findet Anwendung bei der Verblendung von Brückengerüsten mit zahnfarbenen Kunststoffen, bei der Komplettierung von Modellgußprothesen mit zahnfleischfarbenen Kunststoffen sowie bei der sehr modernen Ätzbrückentechnik (auch Marylandbrückentechnik genannt).

Bis noch in die jüngste Vergangenheit beruhte der Verbund zwischen Kunststoff und Metall auf mechanischen Verankerungen, wie sie beispielsweise in Kapitel 3.2 bereits dargestellt worden sind. Daß dies der einzig anwendbare Verbundmechanismus sein konnte ist sofort klar, wenn man weiß, daß als Metall in der Zahnmedizin fast

ausschließlich hochgoldhaltige Legierungen eingesetzt wurden, welche auch heute noch breiten Einsatz finden. Auch die anderen verwendeten Legierungen (Titanlegierungen, Cr-Co-Mo-Legierungen) zeichnen sich durch höchste chemische Beständigkeit aus. Eine hohe Korrosionsbeständigkeit ist zwingende Voraussetzung für Metalle, die in der Mundhöhle Anwendung finden sollen.

Aus dem Gesagten geht hervor, wie schwierig es ist, durch geeignete Vorbehandlungsmethoden eine Konditionierung der Metalloberfläche in der Form durchzuführen, daß mittels Klebstoffen bzw. anderen Haftvermittlern einen Verbund zum Kunststoff herzustellen. Erschwert wird diese Aufgabe zusätzlich noch durch die Tatsache, daß dieser Verbund auch unter den Bedingungen der Mundhöhle, d. i. stets feucht-warmes Milieu, Bakterieneinfluß, Einfluß von Speisen, Getränken sowie Kaukräften, über viele Jahre hin dauerhaft sein muß. Hieraus wird deutlich, daß mechanische Verankerungen das beste und sicherste Mittel waren und z. T. auch heute noch sind, einen derartigen Verbund herzustellen und zu erhalten.

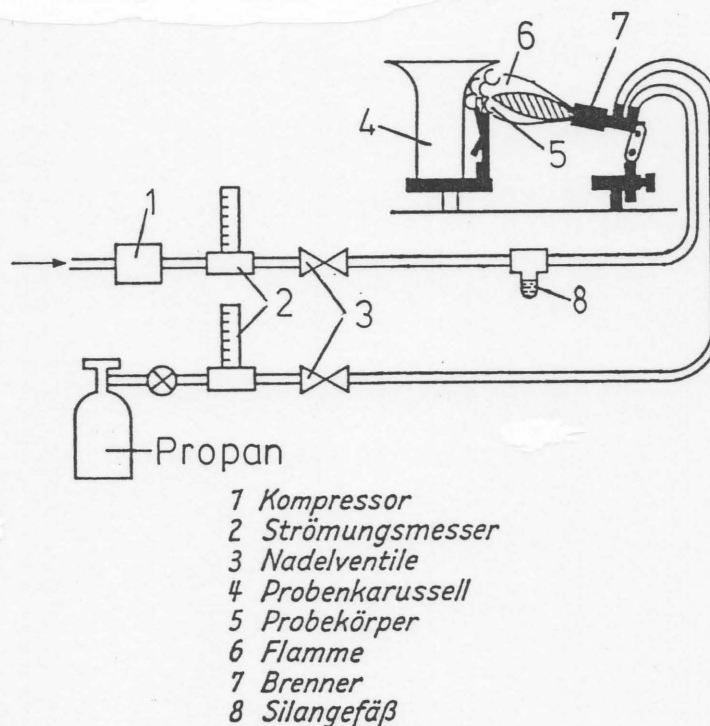
Trotz allem war und ist es das Ziel einer intensiven Forschung, einen chemischen Verbund zwischen Metall und Kunststoff herzustellen. Dieses Bemühen zielt nicht nur darauf ab, auf mechanische Verankerungen in welcher Form auch immer verzichten zu können, sondern auch darauf, dauerhaft spaltfreie Verbunde zu erhalten. Die Spaltfreiheit ist eine wichtige Forderung sowohl aus werkstoffkundlicher als auch aus hygienischer Sicht, um ein Einwandern von Bakterien zwischen die Grenzfläche Metall/Kunststoff wirkungsvoll zu verhindern.

Das modernste, effektivste und am besten untersuchte System, mit dem es möglich ist, einen dauerhaften und sehr festen chemischen

Verbund zwischen Kunststoff und Metallen, auch Edelmetallen wie Gold, herzustellen ist das Silicoater-Verfahren, an dessen Entwicklung auch der Autor einen maßgeblichen Anteil hatte [9, 63, 67, 80, 90, 129 - 131, 154].

Bei diesem Verfahren wird so vorgegangen, daß das Metallgerüst zunächst mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ einer mittleren Korngröße von $250\text{ }\mu\text{m}$ abgestrahlt wird. Dann wird das Gerüst eine bestimmte Zeit lang durch eine Propangas/Luft-Flamme geführt, in welcher Tetraethoxysilan verbrannt wird (Abb. 4.2-1).

Abb. 4.2-1: Schematische Darstellung des Silicoater-Beschichtungs-vorganges [129].



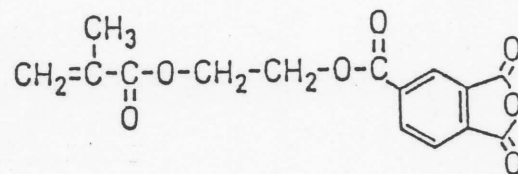
Die Bruchstücke dieses Silans schlagen sich bei diesem Vorgang in Form einer glasartigen SiO_xC -Schicht mit einer Dicke von ca. $0,1\text{ }\mu\text{m}$ auf dem Metallgerüst nieder. Auf diese Schicht, die außergewöhnlich

gut benetzbar ist, wird dann das Hydrolysat von 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan aufgetragen, welches mit der SiO_xC -Schicht chemisch unter Bildung von Si-O-Si reagiert. Anschließend kann dann der Methacrylatkunststoff aufgebracht und mit den Methacrylatgruppen des Silans polymerisiert werden. Die erreichbaren Haftfestigkeiten an hochgoldhaltigen Legierungen liegen in der Größenordnung der Eigenfestigkeiten der zahnfarbenen Verblendkunststoffe (ca. 24 N/mm^2).

Insbesondere für Nichtedelmetalllegierungen gibt es eine Reihe weiterer Verfahren, die jedoch bisher noch keine so fundierte wissenschaftliche Prüfung erfahren haben wie das Silicoater-Verfahren.

Bei einem dieser Verfahren handelt es sich um ein Produkt bestehend aus Methylmethacrylat und Polymethylmethacrylat, wobei dem MMA als Haftvermittler 4-Methacryloyloxyethyltrimellitatanhydrid (Schema 4.2-1) zugesetzt ist. Weiter enthalten beide Komponenten, das MMA sowie das PMMA, je einen Bestandteil eines Redoxinitiatorsystemes, welches beim Vermischen der Komponenten die Radikalkettenreaktion auslöst [88, 115].

Schema 4.2-1: 4-Methacryloyloxyethyltrimellitatanhydrid



Ein anderes Verfahren schlägt vor, eine dünne Keramikschiicht in konventioneller Weise auf das Metall aufzubrennen. Diese Schicht wird dann wie bereits beschrieben silanisiert. Auf die Silanschicht wird anschließend der Methacrylatkunststoff aufgetragen und polymerisiert [146].

4.3 Verbund Kunststoff/natürliche Zahnhartsubstanzen

Ein entscheidender Vorteil der modernen Zahnfüllungskunststoffe liegt darin, daß es mit ihnen möglich ist, über viele Jahre hinweg dauerhafte und ästhetisch sehr befriedigende Restaurationen zerstörter Zähne durchzuführen. Wesentlichen Anteil an dieser Tatsache hat nicht nur das hohe Niveau der Werkstoffeigenschaften dieser Verbundkunststoffe, sondern vor allem auch die Möglichkeit, einen festen und dauerhaften Verbund zu den Zahnhartsubstanzen herzustellen. Dieser gute Verbund führt dazu, daß die zahnfarbenen Füllungsverbundkunststoffe mit den natürlichen Zahnhartsubstanzen fest verankert sind und somit eine Bildung von Randspalten zwischen Zahn und Werkstoff weitgehend vermieden werden kann. Hierdurch werden völlig neuartige Restaurationstechniken ermöglicht sowie gleichzeitig das Entstehen von Sekundärkaries, die durch in vorhandene Randspalten eindringende Bakterien ausgelöst wird, fast vollständig verhindert [89, 92, 134, 135, 165]. Im folgenden sollen nun die Mechanismen der heute angewandten Verfahren, die zu einer Haftung zwischen den natürlichen Zahnhartsubstanzen und den Füllungsverbundkunststoffen führen näher betrachtet werden.

4.3.1 Verbund Kunststoff/Zahnschmelz

Der Verbund Kunststoff/Zahnschmelz spielt in der modernen Zahnmedizin eine bedeutende Rolle. Durch die Lösung dieses Problem es ist es möglich geworden, unter Anwendung der neuen speziell eingefärbten Zahnfüllungskunststoffe (siehe Abschnitt 2.4.2.2), kariös zerstörte Zahnschmelz für viele Jahre dauerhaft und nahezu unsichtbar wieder zu restaurieren. Diese besondere Technik, hat heute unter der Bezeichnung "Adhäsive Zahnheilkunde" breite Anwendung gefunden [109]. Sie ist jedoch nur möglich geworden, aufgrund des besonderen chemischen Aufbaus und der morphologischen Struktur des Zahnschmelzes.

4.3.1.1 Aufbau und Struktur des Zahnschmelzes

Chemischer Aufbau und morphologische Struktur des Zahnschmelzes sind intensiv untersucht worden und daher gut bekannt. Dies wird durch eine Vielzahl an Literatur deutlich [8, 26, 55, 57, 58, 65, 66, 70, 71 - 73, 77, 78, 82, 83, 84, 86, 96, 104, 108, 110, 117, 136, 138, 140, 142, 147, 162, 164, 173, 179, 186]. Im folgenden sollen nur in aller Kürze die wesentlichen Aspekte dargelegt werden.

Die chemische Grundsubstanz des Zahnschmelzes ist der Hydroxylapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$). Sie hat auch mit etwa 95 % (m/m) den weitaus größten Anteil an der Schmelzzusammensetzung wie Tabelle 4.3.2.1-1 zeigt. Aufgrund dieser Zusammensetzung erklären sich auch die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Zahnschmelzes, wie seine relativ gute Säurelöslichkeit und große Härte.

Untersucht man die Oberfläche oder Schnitte durch den Zahnschmelz unter dem Rasterelektronenmikroskop, so macht dieser einen sehr homogenen und kompakten Eindruck (Abbn. 4.3.1.1-1 und 4.3.1.1-2).

Dieser erste und oberflächliche Eindruck täuscht jedoch erheblich. Bereits auf Bildern, die das Bruchgefüge des Schmelzes zeigen, wird deutlich, daß dieser durchaus nicht so kompakt und homogen ist. Hier kommt klar eine sogenannte prismatische Struktur zum Vorschein (Abb. 4.3.1.1-3).

Auch das Bruchgefüge in der Nähe der Schmelzoberfläche gibt einen sehr interessanten Eindruck vom morphologischen Aufbau des Zahnschmelzes. Hier wird deutlich, daß die prismatische Struktur in unmittelbarer Nähe zur Schmelzoberfläche aufhört und in eine strukturlose, etwa 20 bis 30, max. 220 μm dicke, Schmelzschicht übergeht. Diese Schmelzschicht wird als sogenannter prismenloser Schmelz bezeichnet (Abb. 4.3.1.1-4). Der prismenlose Schmelz zeichnet sich durch eine dichtere Struktur, einen höheren Fluoridgehalt sowie durch eine höhere Säureresistenz aus [73, 148, 162, 163].

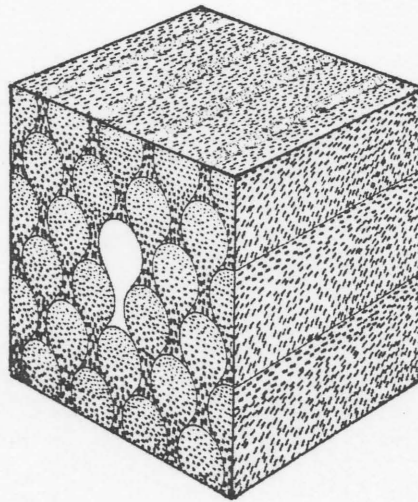
Bedingt durch die Besonderheiten der Schmelzbildung (Amelogenese) während der Wachstumsphase des Embryos verlaufen die Schmelzprismen annähernd radiär, aber nicht geradlinig sondern in S-förmigen Bewegungen von der Schmelz/Dentingrenze ausgehend zur Zahnoberfläche. Auch die in Abbildung 4.3.1.1-1 zu sehenden regelmäßigen abgerundeten Vertiefungen in der Schmelzoberfläche rühren aus seiner Entstehungsphase her. Es handelt sich hierbei um die "versteinerten Spuren" der Tomes'schen Fortsätze der Ameloblasten. Aus ihren sogenannten Tomes'schen Fortsätzen scheiden die Ameloblasten durch Sekretion eine mit Calcium- und Phosphationen gesättigte sowie mit Proteinen und Enzymen angereicherte wäßrige Matrix aus, in der sich die ersten Schmelzkristallite bilden [2, 26, 55, 56, 77, 104].

Ätzt man einen Querschnitt durch den Schmelz parallel zum Verlauf der Schmelzprismen mit Säure vorsichtig an, so wird deutlich, daß

es noch weitere kleinere Baueinheiten gibt, aus denen wiederum die Schmelzprismen aufgebaut sind. Es handelt sich hierbei um die im vorangehenden Absatz bereits erwähnten Schmelzkristallite, die während der Wachstumsphase von den Ameloblasten ausgeschieden werden. Die Abbildungen 4.3.1.1-5 bis 4.3.1.1-8 zeigen in steigender Vergrößerung sehr beeindruckend diesen Sachverhalt.

Die Abbildung 4.3.1.1-9 gibt den morphologischen Aufbau des Zahnschmelzes in schematischer Weise wieder.

Abb. 4.3.1.1-9: Aufbau des Zahnschmelzes und Verlauf der Schmelzprismen in schematischer Darstellung [85].



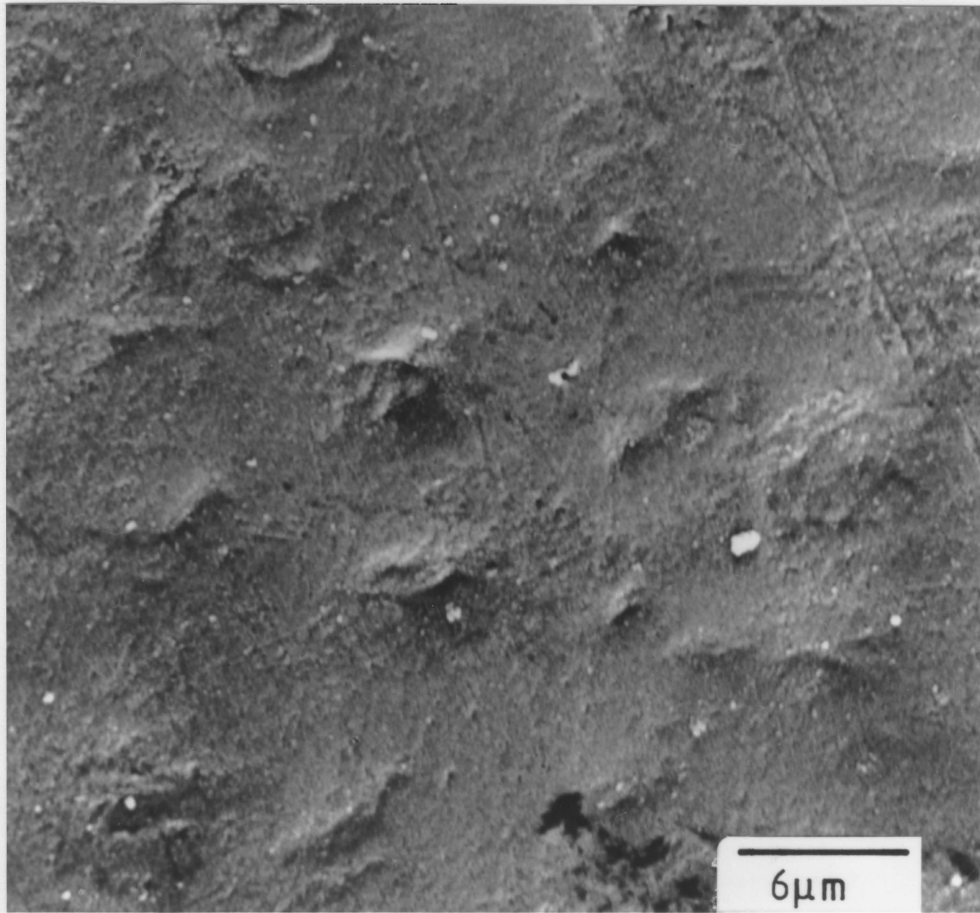


Abb. 4.3.1.1-1: Zahnschmelzoberfläche, ungeätzt. Vergrößerung 3325 fach.

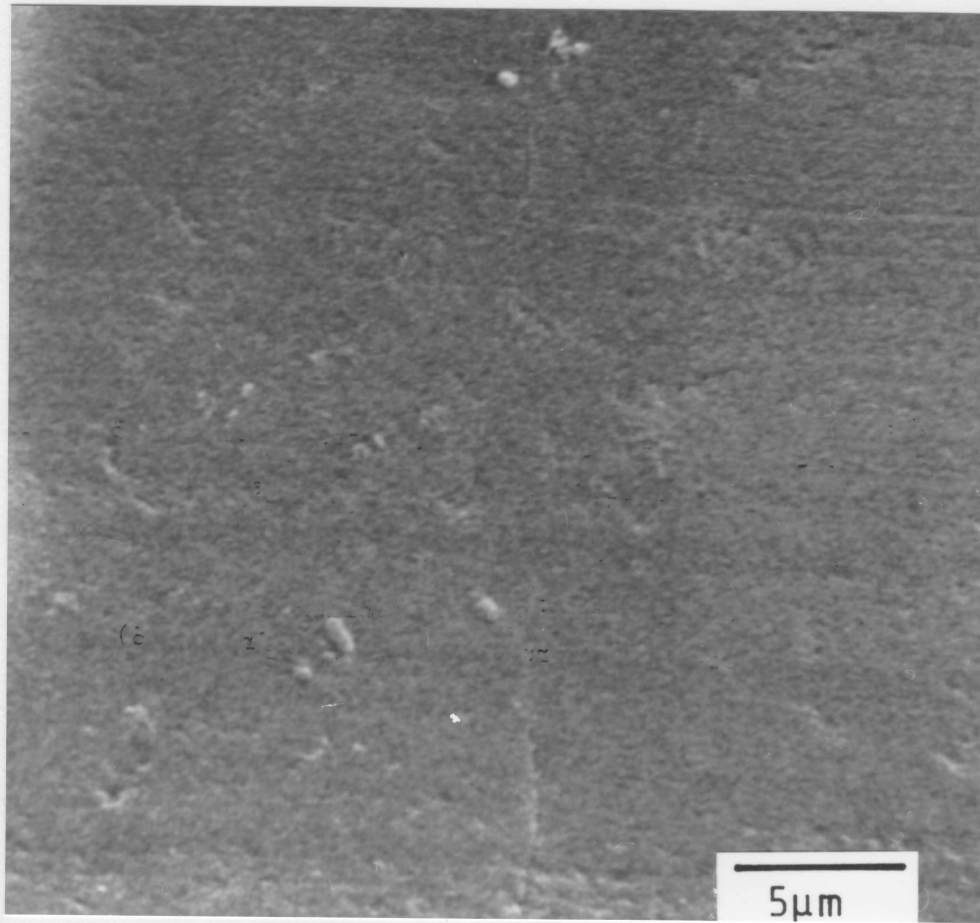


Abb. 4.3.1.1-2: Schnittfläche durch den Zahnschmelz, ungeätzt. Vergrößerung 3904 fach.



Abb.: 4.3.1.1-3: Bruchgefüge vertikal durch den Zahnschmelz, ungeätzt. Vergrößerung 3000 fach. Deutlich ist die prismatische Struktur zu erkennen.

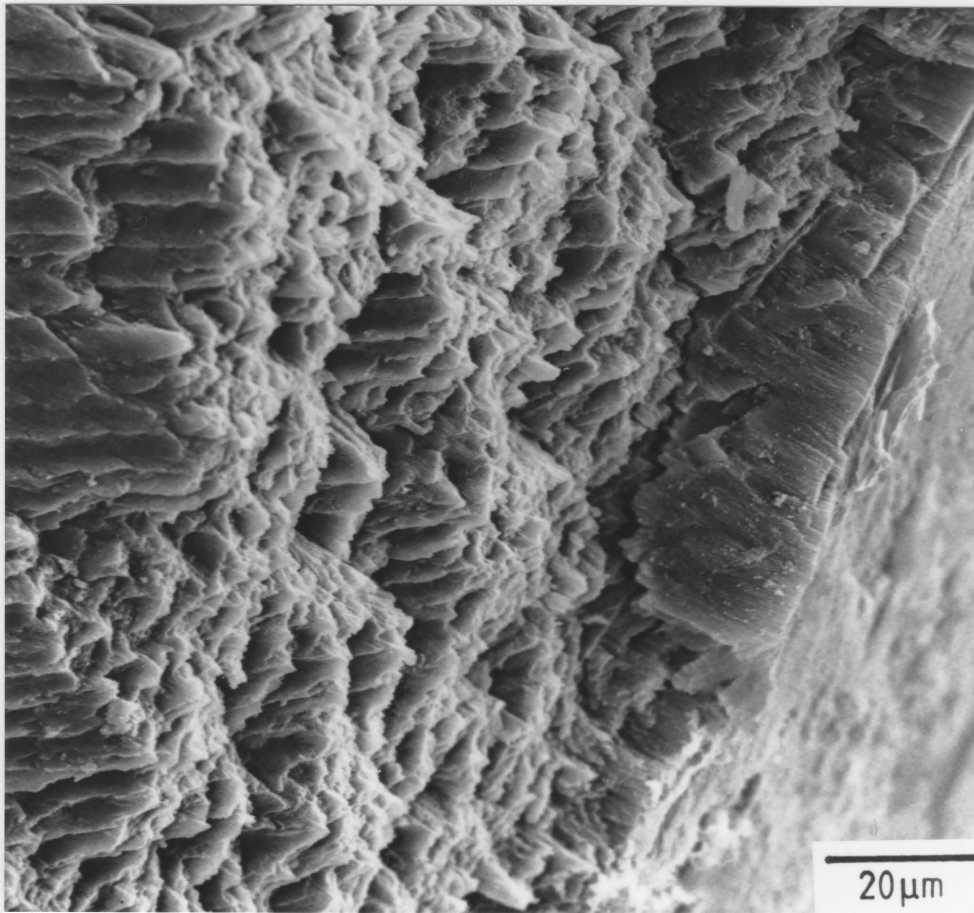


Abb. 4.3.1.1-4: Bruchgefüge im Zahnschmelz nahe der Schmelzoberfläche, ungeätzt. Vergrößerung 1000 fach. Erkennbar ist der Verlauf der Schmelzprismen sowie eine ca. 20 μm dicke Schicht (rechte Bildhälfte) aus prismenlosem Schmelz, der eine dichtere Struktur besitzt.

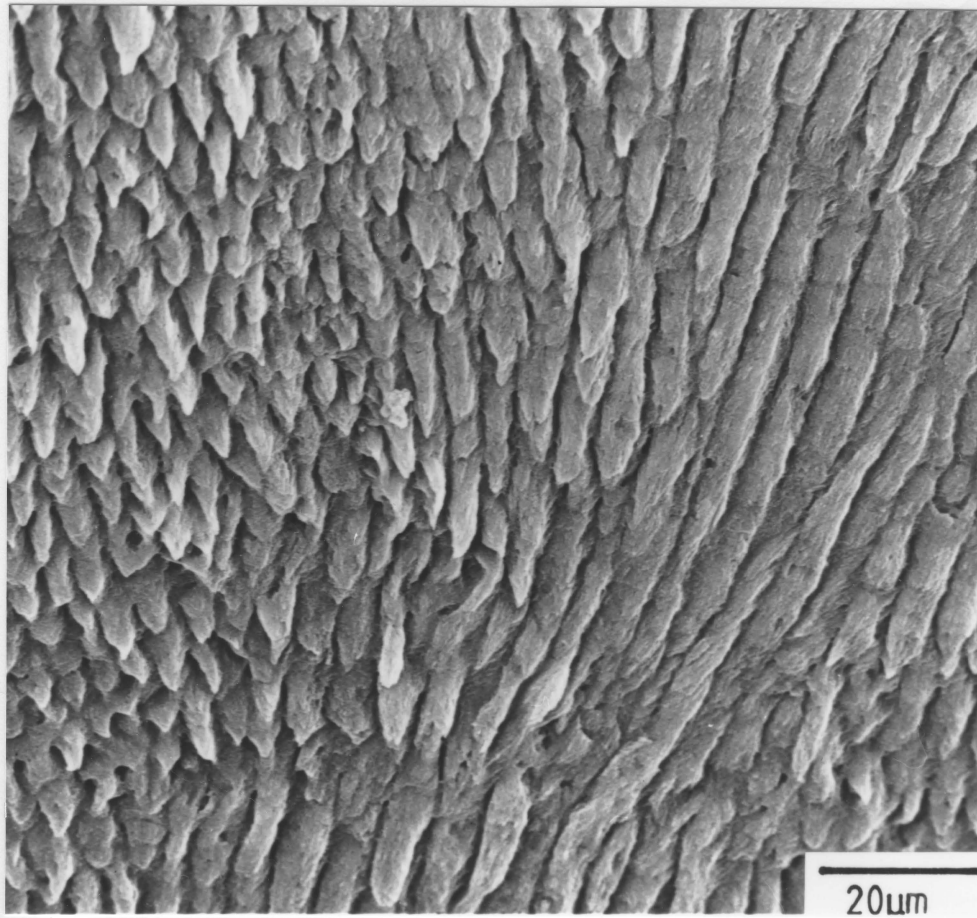


Abb. 4.3.1.1-5: REM-Aufnahme einer Schnittfläche durch den Zahnschmelz parallel zum Verlauf der Schmelzprismen, 3 Minuten geätzt mit 35 % (m/m) H_3PO_4 . Vergrößerung 1000 fach. Der Verlauf der Schmelzprismen ist deutlich erkennbar.

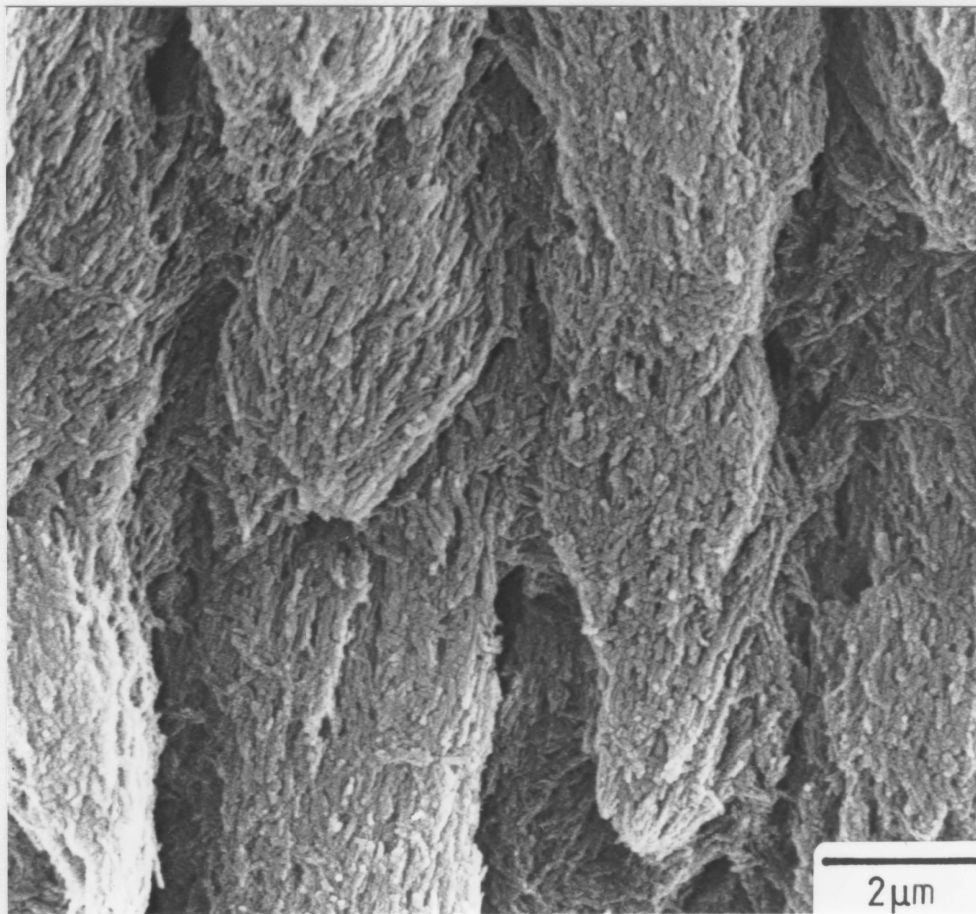


Abb. 4.3.1.1-6: Derselbe Sachverhalt wie in Bild 4.3.1.1-5. Vergrößerung jedoch 10000 fach.

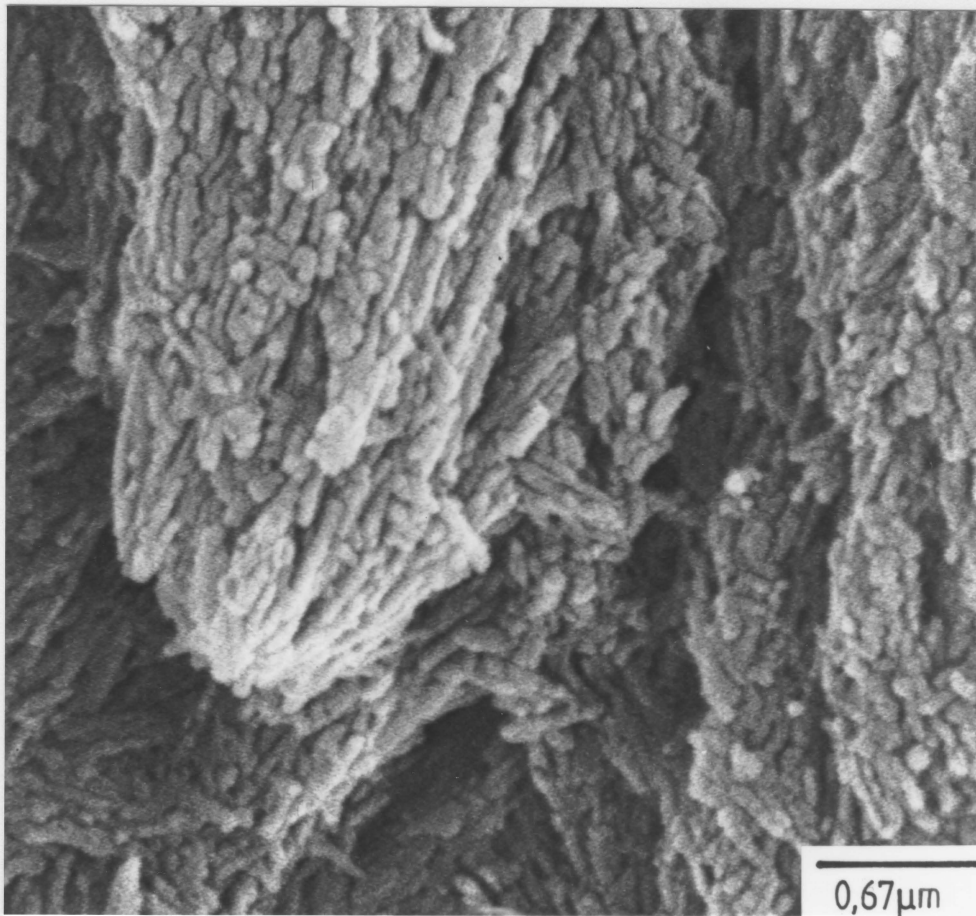


Abb. 4.3.1.1-7: Derselbe Sachverhalt wie in Bild 4.3.1.1-5. Vergrößerung jedoch 30000 fach. Schmelzzapfen sowie Verlauf einzelner Kristalle erkennbar.

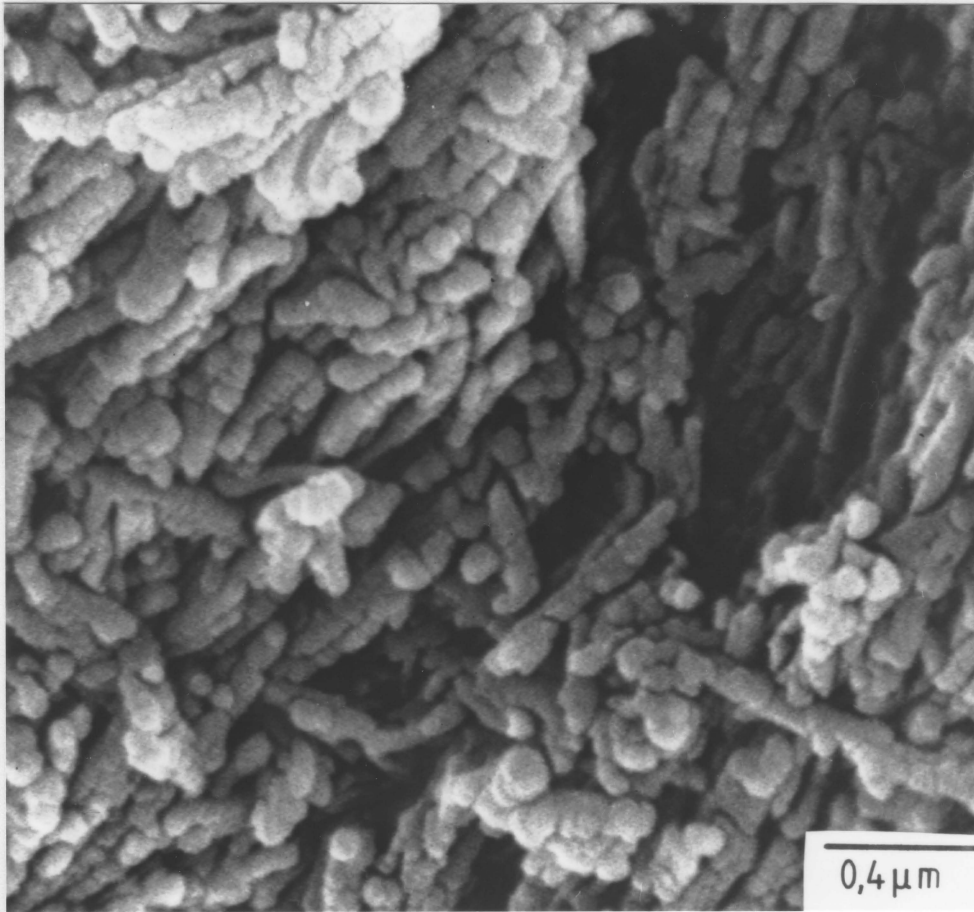


Abb. 4.3.1.1-8: Derselbe Sachverhalt wie in Bild 4.3.1.1-5. Vergrößerung jedoch 50000 fach. Länge eines Schmelzkristallites ca. 0,2 bis 0,3 μm , Dicke ca. 0,06 bis 0,1 μm .

4.3.1.2 Haftung Kunststoff/Schmelz

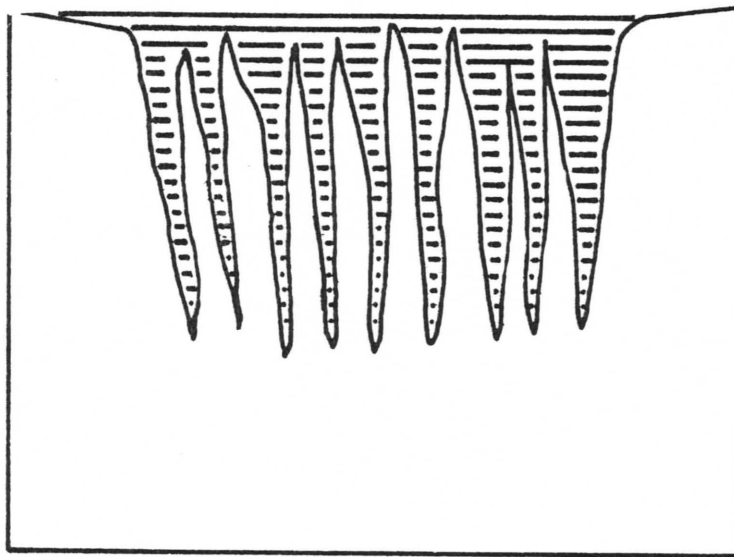
Das Verfahren, welches eingesetzt wird, um einen Verbund zwischen Zahnschmelz und Kunststoff herzustellen, wird als Säure-Ätz-Technik bezeichnet. Die Wirkung der Säure-Ätz-Technik beruht auf der Tatsache, daß Zahnschmelz, der aus feinen Kristalliten von Hydroxylapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$) besteht, eine sehr gute Säurelöslichkeit besitzt wie bereits im vorangehenden Abschnitt beschrieben wurde. Als erster äußerte Buonocore [34] die Vermutung, daß eine Säureätzung des Zahnschmelzes zu einer verbesserten Adhäsion von Kunststofffüllungsmaterialien führen könnte. Vom Gedanken Buonocore's ausgehend folgten dann viele Arbeiten, die sich mit dieser Problemstellung befaßten [1, 34, 35, 44, 91, 99, 111, 112, 118, 135, 149, 150 - 153, 155 - 158, 170, 172, 187, 189].

Die Haftung der Kunststoffe, die durch Säureätzung am Zahnschmelz bewirkt werden kann, beruht auf der Entstehung von Mikroverankerungen. Wie später noch gezeigt werden wird (siehe Kapitel 7.3.1), werden aufgrund der besonderen Zusammensetzung und Morphologie des Zahnschmelzes bestimmte Schmelzbereiche bevorzugt durch die Säure herausgelöst. Hierbei kommt es zum Entstehen von Poren, die als Mikroverankerungen dienen. Die Abbildung 4.3.1.2-1 zeigt die raster-elektronenmikroskopische Aufnahme eines Types von Mikroverankerungen, die durch Säureätzung in der Schmelzoberfläche entstehen.

Weiterhin wird durch die Säureätzung eine erhebliche Vergrößerung der Oberfläche sowie eine bessere Benetzbarkeit des Schmelzes erreicht [64, 153]. Hierdurch bedingt sowie durch die starke Aufrauung (Poren, Schmelzzotten) ist es einem genügend dünnflüssigen Kunststoff (Adhäsiv) möglich, in die erzeugten Hohlräume einzudrin-

gen, so daß es in einer bestimmten Schichtstärke zu einer vollständigen Durchdringung von Schmelz und Kunststoff kommt. Nach der Polymerisation des Kunststoffes ist dieser fest im Schmelz verankert, wie es Abbildung 4.3.1.2-2 schematisch zeigt. Die erreichbaren Haftfestigkeiten liegen in der Größenordnung der Eigenfestigkeit des natürlichen Zahnhartsubstanzen, das sind etwa 10 bis 14 N/mm².

Abb. 4.3.1.2-2: Schematische Darstellung der Verankerung des Adhäsives in den durch Ätzung entstandenen Schmelzzotten [94].



Als Adhäsive werden in der Regel Mischungen unterschiedlicher Dimethacrylate verwendet, die ggfs. noch mit einem geringen Prozentsatz an feinstteiligem SiO₂ gefüllt sind. Diese Adhäsive, die meistens als Schmelz-Bondings bezeichnet werden, erhärten durch radikalische Polymerisation, die entweder durch ein Redoxinitiatorsystem (Vermischen zweier Komponenten) oder, wenn Photoinitiatoren verwendet werden, durch Lichtbestrahlung ausgelöst wird (siehe Abschnitt 2.4.2.2). Nach dem Ätzen wird das Kunststoffadhäsiv beispielsweise mit einem Pinsel aufgetragen. Anschließend wird dann der pastöse Füllungskunststoff appliziert, der sich mit dem Adhäsiv chemisch verbindet.

Um jedoch optimale Mikroverankerungen zu erreichen, sind an die Zahnschmelzpräparation sowie an die Phosphorsäure noch einige Forderungen zu stellen. So muß der Schmelz vor der Ätzung beispielsweise von organischen Belägen gereinigt und etwas angeschliffen werden. Wie in Abschnitt 7.3.1 noch gezeigt werden wird, werden je nach Angriffsort und Verlaufsrichtung der Schmelzprismen unterschiedliche Ätzmuster erzeugt. Auch die Art der Säure spielt in diesem Zusammenhang eine gewisse Rolle.

Als am besten geeignete Säure zur Durchführung der Schmelz-Ätz-Technik hat sich wäßrige ortho-Phosphorsäure in einem Konzentrationsbereich von 30 bis 40 % (m/m) erwiesen [36, 68, 69, 156, 160]. Es gibt aber auch Autoren, die die Ansicht vertreten, daß bereits mit Phosphorsäurekonzentrationen ab 10 % (m/m) ebenso hohe Haftwerte der Kunststoffes am Zahnschmelz erhalten werden können [172, 189]. Auch die Einwirkdauer der Phosphorsäure auf den Schmelz ist von Bedeutung. Sie sollte in einem Bereich zwischen 60 bis 120 Sekunden liegen.

Nach Durchführung der Ätzung muß natürlich ausreichend mit Wasser gespült werden, um überschüssige Säure und gelöstes Mineral zu entfernen. Auch ist darauf zu achten, daß Schmelzareale, die nicht geätzt werden sollen nicht mit Säure kontaminiert werden.

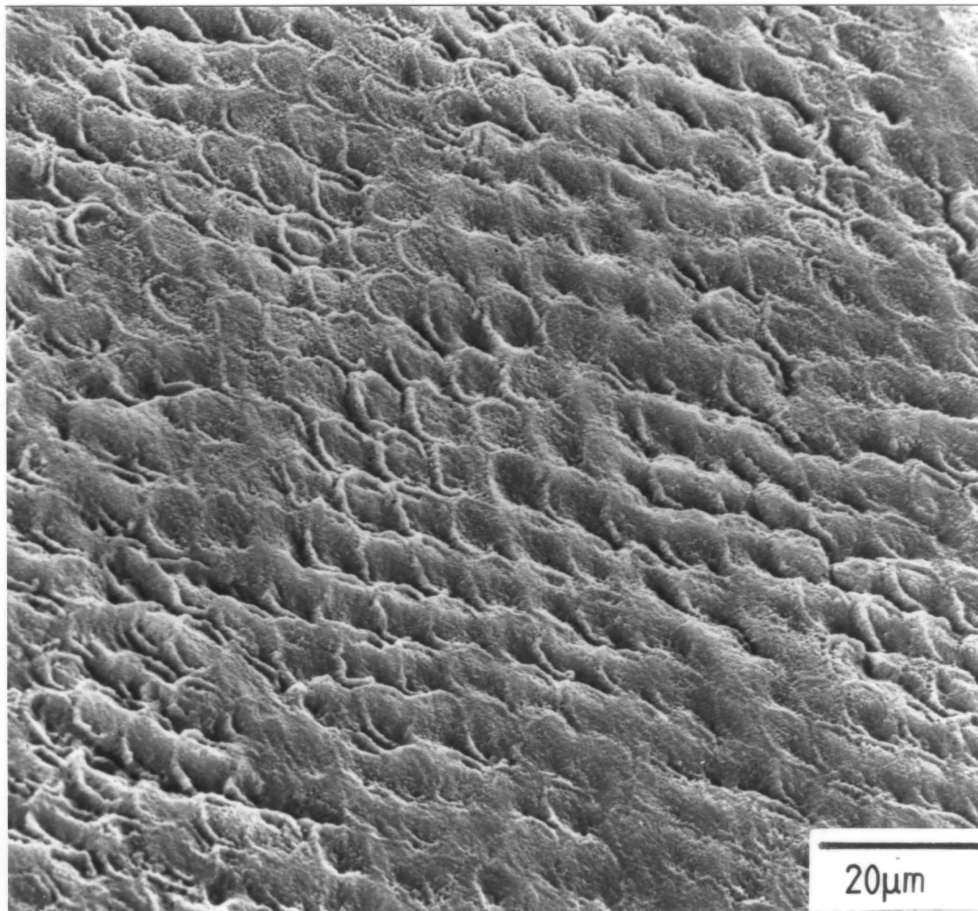


Abb. 4.3.1.2-1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Schmelzoberfläche, die 3 Minuten mit einer 35 %igen H_3PO_4 geätzt wurde (Ätzmuster Typ 1). Vergrößerung 1000 fach.

4.3.2 Verbund Kunststoff/Dentin

Der Verbund Kunststoff/Dentin ist für die moderne Zahnrestauration von mindestens ebenso großer Bedeutung wie der Verbund Kunststoff/Schmelz. Sehr häufig geht die Zerstörung der Zahnhartsubstanzen weit in das Dentin hinein, so daß auch dieses teilweise durch Füllungskunststoffe ersetzt werden muß. Um nun Füllungen auch im Dentin randspaltfrei und fest anbringen zu können ist ein Verbund sehr wünschenswert.

Wie der nächste Abschnitt zeigen wird, ist das Dentin nun aber grundsätzlich unterschiedlich zum Zahnschmelz aufgebaut, so daß eine Säureätzung des Dentins aus unterschiedlichen Gründen heute als nicht angezeigt gilt. Zum einen erzeugt die Säure bedingt durch die Struktur des Dentins keine Mikroverankerungen, in denen sich ein Kunststoff fest verzahnen könnte, zum anderen kann die Säure zu einer Schädigung des Zahnnerve, der Pulpa, führen, da das Dentin über die Dentintubuli eine direkte Verbindung zu diesem besitzt. In jüngster Zeit bemüht man sich nun daher immer stärker eine chemische Verbindung zum Dentin des Zahnes herzustellen.

Aus den oben dargestellten Gründen hat man nun eine Vielzahl bestimmter Haftsyste entwickelt, die in der Lage sein sollen, eine chemische Verbindung zum Dentin herzustellen. Alle diese Haftsyste bedingen aber eine bestimmte Vorbehandlung des Dentins.

Die folgenden Abschnitte werden in der Übersicht Aufbau und Struktur des Dentins sowie Lösungswege zur Herstellung eines Verbundes Kunststoff/Dentin, wie sie heute beschritten werden, vorstellen.

4.3.2.1 Aufbau und Struktur des Dentins

Eine sehr umfassende Übersicht über Aufbau und Struktur des Dentins gibt Schroeder [168]. Weitere Detailbeschreibungen können der Literatur entnommen werden [2, 27, 62, 79, 87, 91, 97, 120, 180, 184].

Das Dentin liegt unter der etwa 1 bis 2 mm starken Zahnschmelzschicht und besitzt im Gegensatz zu dieser einen stark organischen Charakter. Enthält der Zahnschmelz nur etwa 2 % (V/V) organische Anteile, so besitzt das Dentin bereits 30 % (V/V). Die Tabelle 4.3.2.1-1 gibt die Zusammensetzungen von Zahnschmelz und Dentin wieder.

Tab. 4.3.2.1-1: Zusammensetzungen von Zahnschmelz und Dentin [168].

	Gewichtsanteile		Volumenanteile	
	Schmelz	Dentin	Schmelz	Dentin
Wasser	4	10	12	25
organische Anteile	1	20	2	30
mineralische Anteile	95	70	86	45

Die Untersuchungen zur Morphologie zeigen, daß das Dentin folgende Strukturelemente besitzt:

- Odontoblasten mit Fortsätzen
- Dentinkanälchen mit periodontoblastischem Raum
- peritubuläres Dentin
- intertubuläres Dentin
- Manteldentin

Die Odontoblasten liegen an der Peripherie des Zahnnerves, der Pulpa, und ihre Fortsätze, die bis zu 5000 μm lang werden können, laufen durch die Dentintubuli, welche als lange Röhren das gesamte Dentin durchziehen. Odontoblastenfortsätze sowie Dentintubuli besitzen Seitenäste, die weit in das intertubuläre Dentin hineinreichen. Abbildung 4.3.2.1-1 zeigt das Bruchgefüge parallel zum Verlauf der Dentintubuli mit Kollagenfibrillen, die evtl. Ausläufer von Odontoblastenfortsätzen sind.

Das peritubuläre Dentin (in den Abbildungen 4.3.2.1-1 und 4.3.2.1-2 deutlich erkennbar) kleidet die Dentintubulus-Innenwand aus und ist dichter und stärker mineralisiert als intertubuläre Dentin, welches zwischen den Dentinkanälchen liegt.

Das intertubuläre Dentin enthält große Mengen kollagener Fasern, zwischen denen die Hydroxylapatitkristalle unregelmäßig angeordnet sind. Die Hydroxylapatitkristalle nehmen im intertubulären Dentin etwa 50 %, im peritubulären etwa 90 % des Volumens ein. Die Abbildung 4.3.2.1-3 zeigt die Kante einer Sägefläche zu einem Bruchgefüge im Dentin, wobei das Dentin leicht geätzt wurde. Die Hydroxylapatitkristalle sind hier bereits durch die Säure herausgelöst worden, so daß das Geflecht der einzelnen Kollagenfasern gut zu sehen ist. Die Fasern haben einen Durchmesser von etwa 0,07 bis 0,14 μm .

Das Manteldentin bildet die etwa 0,5 mm dicke Schicht des Dentins entlang der Schmelz-/Dentingrenze.

Die Dentintubuli, deren Verlauf Bild 4.3.2.1-4 zeigt, besitzen je nach Entfernung zum Pulpenkavum unterschiedliche Durchmesser: im

pulpennahen Bereich ca. 2 - 3 μm , im peripheren Bereich (nahe am Schmelz) ca. 0,5 - 0,8 μm . Bild 4.3.2.1-5 zeigt die Dentintubuli im Querschnitt.

Die Dentinkanälchen stellen eine unmittelbare Verbindung zur Pulpa dar. Sie enthalten in vielen Bereichen keine Odontoblastenfortsätze, sondern andere organische Strukturelemente, wie kollagene Fibrillen oder Gewebsflüssigkeit, den sogenannten Dentinliquor, der für den Dentinstoffwechsel verantwortlich ist. Auch die Schmerzleitung zur Pulpa wird dem Dentinliquor zugeschrieben [10, 31, 32, 98, 102, 106, 174].

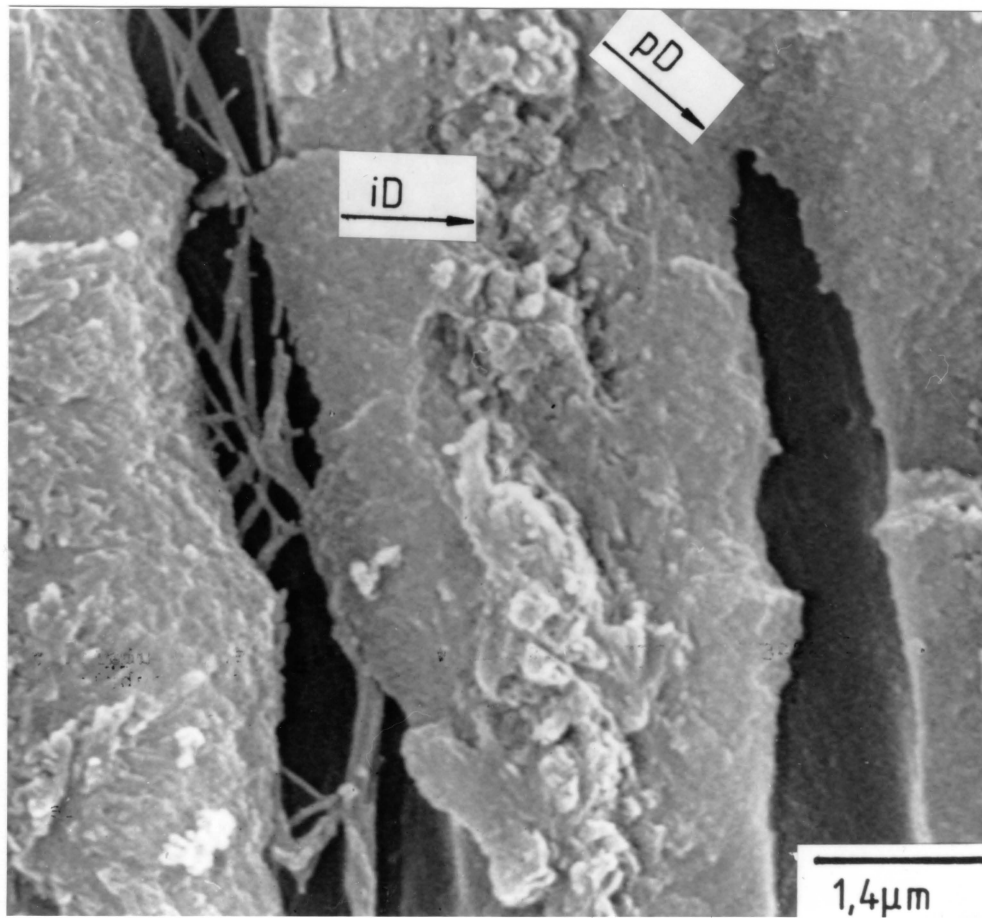


Abb. 4.3.2.1-1: Bruchgefüge parallel zum Verlauf der Dentintubuli, ungeätzt. Vergrößerung 14458 fach. Kollagenfibrillen im linken Tubulus erkennbar (pD = Peritubuläres Dentin, iD = intertubuläres Dentin).

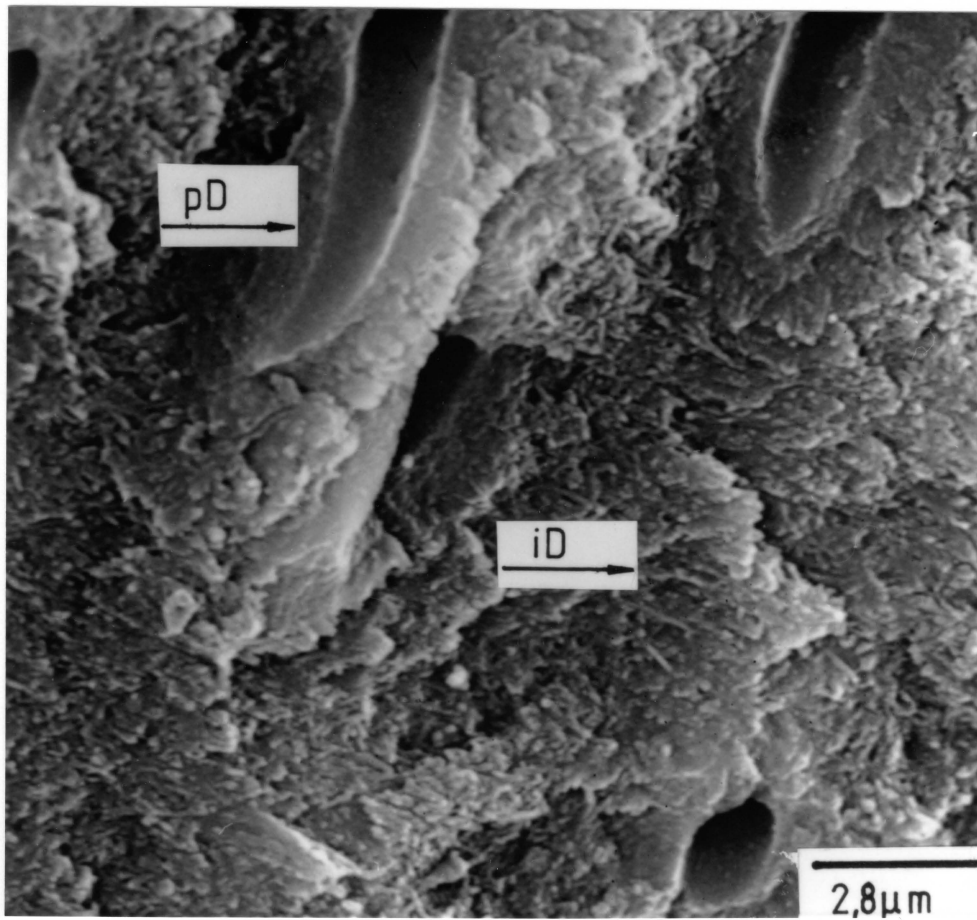


Abb. 4.3.2.1-2: Bruchgefüge senkrecht zum Verlauf der Dentintubuli, ungeätzt. Vergrößerung 7229 fach. Peritubuläres (pD) und intertubuläres (iD) Dentin gut erkennbar.

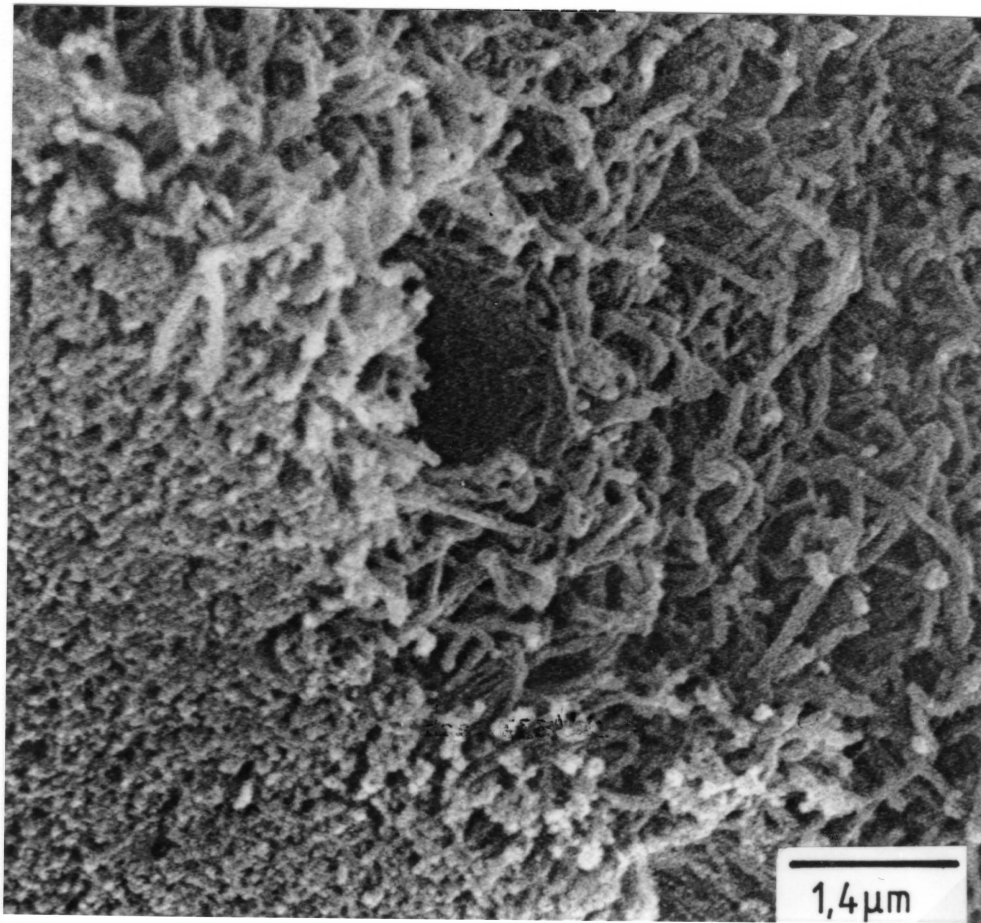


Abb. 4.3.2.1-3: Kante einer Schnittfläche (linke Bildhälfte) zu einem Bruchgefüge (rechte Bildhälfte), 3 Minuten geätzt mit 35 % (m/m) H_3PO_4 . Vergrößerung 14458 fach. Im Bruchgefüge ist die Faserstruktur des intertubulären Dentins gut erkennbar. An der Kante (Beginn der linken Bildhälfte) sind durch das Sägen abgeschnittene Kollagenfasern zu sehen. In der Bildmitte liegt ein Dentintubulus.

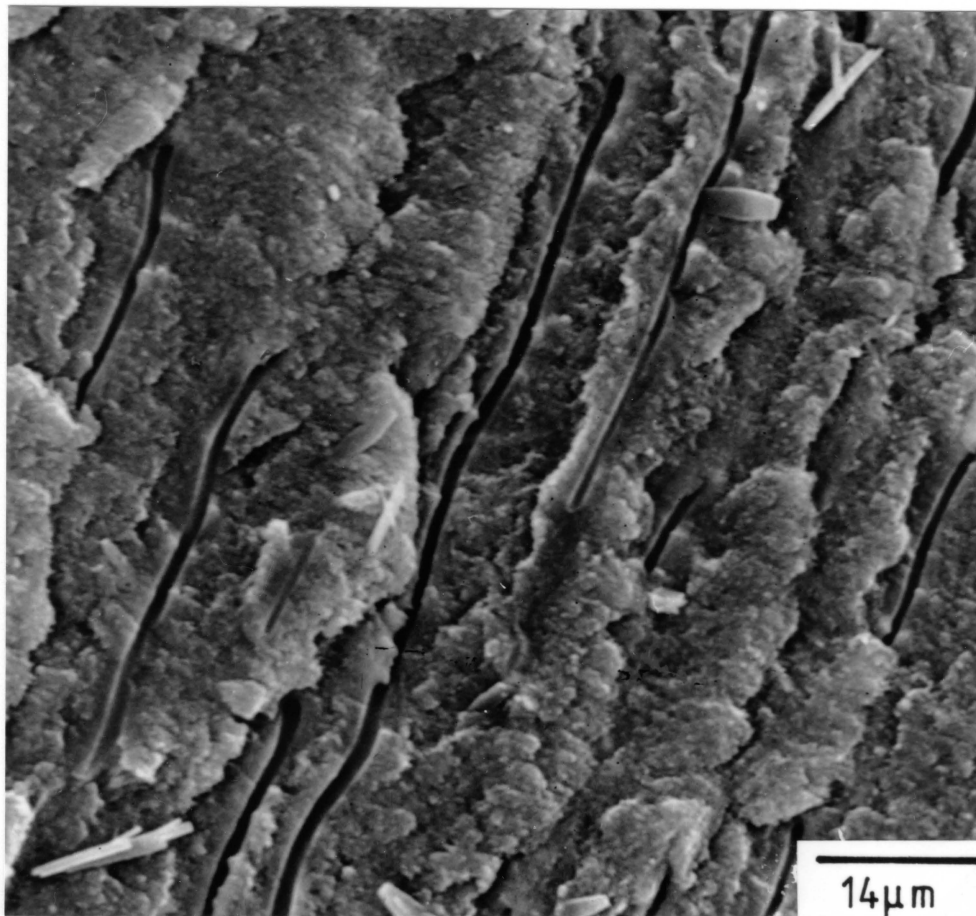


Abb. 4.3.2.1-4: Bruchgefüge parallel zum Verlauf der Dentintubuli, ungeätzt. Vergrößerung 1446 fach.

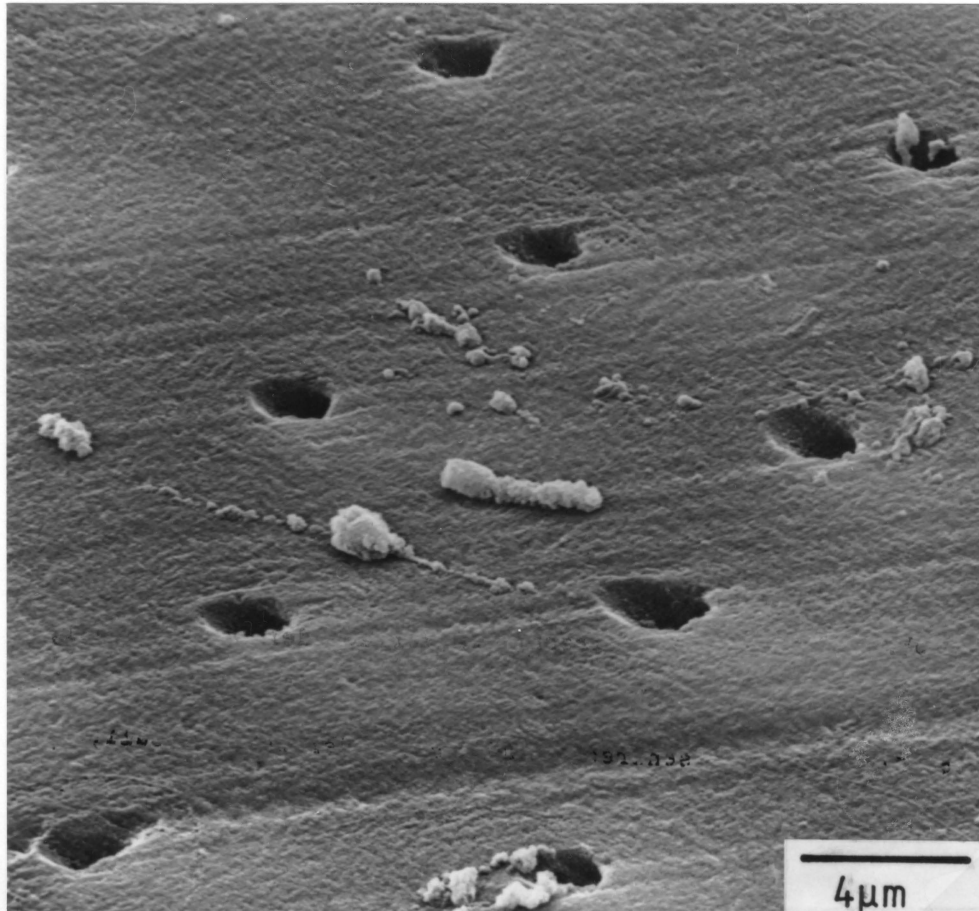


Abb. 4.3.2.1-5: Schnittfläche senkrecht zum Verlauf der Dentintubuli, ungeätzt. Vergrößerung 5060 fach. Tubuliöffnungen gut erkennbar, Tubulidurchmesser ca. 1 μm .

4.3.2.2 Konditionierung der Dentin-Oberfläche

Die Aufgabe der Dentin-Vorbehandlung besteht darin, lose Partikel, Verschmutzungen oder Schmierfilme zu entfernen. Dies ist erforderlich, um eine gute Benetzung der Dentin-Oberfläche sicherzustellen. Welche Aufgabe der Benetzungsfähigkeit bzw. der Benetzbarkeit hinsichtlich des Aufbaues adhäsiver Bindungen zukommt wurde bereits in Kapitel 3.1 ausführlich erläutert. Ist die Benetzung optimal, d. h. ist der Kontaktwinkel null, so ist die Chance umso größer, daß sich adhäsive Bindungen zwischen Dentin und Haftmittel ausbilden. Die Schwierigkeit liegt nun aber darin, eine geeignete Vorbehandlungsmethode für das Dentin zu finden, um diese optimale Benetzung mit dem Haftmittel sicherzustellen. Hierbei stößt man aber nicht zuletzt deshalb auf ganz besondere Schwierigkeiten, weil das Dentin ein biologisches Material ist.

Zunächst ist eine genaue Kenntnis der Zusammensetzung des Dentins sowie der auftretenden Verschmutzungen erforderlich. Der stark organische Charakter des Dentins ist bereits in Tabelle 4.3.2-1 erläutert worden. Die Zusammensetzung der Oberflächenverunreinigungen, die als Smear Layer bekannt sind, ist recht heterogen. Sie besteht in der Regel aus Schleifstaub und Trümmern von organischem und anorganischem Material sowie aus Wasser und Dentinliquor, welcher aus frisch angeschnittenen Dentintubuli hervorquillt und kann eine Dicke zwischen 0,5 bis 15 μm besitzen [3, 11, 13, 29, 47, 74, 93, 95, 105, 116, 119, 182].

Insbesondere bei frisch angeschnittenem Dentin ist eine vollständige Entfernung der Smear Layer nur schwer vorstellbar, da es immer wieder zu einem neuen Austritt des Dentinliquors kommt. In vivo ist

sicher nie eine so schön saubere Dentinoberfläche anzutreffen wie in Abbildung 4.3.2.1-5.

Die in der Literatur vertretenen Meinungen hinsichtlich eines geeigneten Smear Layer Entfernungsmittels sind z. T. recht unterschiedlich. Einige Autoren vertreten die Ansicht, daß eine Säurebehandlung, die i. a. einen guten reinigenden Effekt hat, keine Pulverschädigung verursacht und somit vertretbar sei [30, 85]. Andere Autoren warnen vor dem Einsatz zu starker Säuren, wie beispielsweise Phosphorsäure, sowie auch vor zu langer Einwirkzeit schwächerer Säuren oder Komplexbildner [2, 11, 29, 47, 116, 119]. Wie Abbildung 4.3.2.2-1 zeigt, kommt es hierbei zu einer weiten Öffnung der Dentintubuli als Folge der Auflösung des peritubulären Dentins.

Auch würden Pfropfen, gebildet aus Schleifstaub, die die Dentintubuli ggf. verschließen, herausgelöst werden. Dies ist nicht wünschenswert, da es hierdurch aufgrund chemischer Einflüsse zu einer Auslösung von Entzündungen kommen könnte.

Es werden beispielsweise folgende Reinigungsmethoden für das Dentin empfohlen, die zu keiner Öffnung der Tubuli führen sollen:

- 1) 60 Sekunden behandeln mit einer 1 %igen wäßrigen Zitronensäurelösung
- 2) 60 Sekunden behandeln mit einer 1 %igen Lösung von Zitronensäure in einer 30 %igen wäßrigen Ethanollösung
- 3) 5 Sekunden reiben mit Tubulicid

4) 5 Sekunden reiben mit Polyacrylsäure

Neben diesen allgemeinen Angaben zu einer schonenden Reinigung des Dentins gibt es aber nun oftmals für jedes Dentin-Haftsystem eine eigene besondere Vorbehandlungsmethode. Die spezifischen, zu den wichtigsten Dentin-Haftsystemen gehörenden Vorbehandlungsmethoden, sollen hier kurz abgehandelt werden, wobei Chemie und Wirkungsweise der Haftvermittler selbst im nachfolgenden Abschnitt zu finden sind.

Beim **Bowen**-Haftsystem erfolgt die Dentin-Vorbehandlung in zwei Schritten, wobei nach neueren Untersuchungen diese auch zu einem zusammengefaßt werden können [14 - 21, 95, 141]. Bei dieser Vorbehandlungsmethode wird im einzelnen wie folgt vorgegangen:

a) Vorbehandlung in zwei Schritten: Im ersten Schritt wird das Dentin jeweils 60 Sekunden lang mit einer wäßrigen Lösungen einer der folgenden Metallsalze behandelt, wobei anschließend gut mit Wasser abgespült wird:

- 6,8 % (m/m) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, entspricht 5,3 % (m/m) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, angesäuert mit HNO_3 auf einen pH-Wert von 0,8
- 2,9 % (m/m) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ und 2,7 % $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ und 0,6 % (m/m) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, mit einem pH- Wert von 0,9
- 2,98 % (m/m) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ und 1,89 % (m/m) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (bei dieser Mischung wird HNO_3 freigesetzt), mit einem pH-Wert von 0,5

Im zweiten Schritt wird eine 10 %ige (m/m) N-Phenylglycin-Lösung in Aceton zugegeben, wobei man diese Lösung ca. 60 Sekunden einwirken und dann das Aceton durch abblasen mit Luft abdampfen läßt. Früher

empfahl Bowen im zweiten Schritt die Anwendung einer 10 %igen (m/m) Lösung von NPG-GMA (Abb. 4.3.2.2-3) in Aceton. Neuere Arbeiten von ihm gehen jedoch davon aus, daß die Anwendung der eingangs dieses Absatzes erwähnten N-Phenylglycin-Lösung ausreichend ist [20]. Nach dieser Vorbehandlung wird der eigentliche Haftvermittler PMDM, gelöst in Aceton, (siehe Abschnitt 4.3.2.3) aufgestrichen.

Die unter a) beschriebene Vorbehandlung ist aufgrund der zwei Schritte recht umständlich, so daß Bowen versucht hat, das Verfahren zu vereinfachen. Dies führte zu der Vorbehandlungsmethode in einem Schritt:

b) Vorbehandlung in einem Schritt: Das N-Phenylglycin ist in den sauren Vorbehandlungslösungen, die im ersten Schritt unter a) beschrieben werden gut löslich. Es wird also bereits zu diesen in der Menge von 10 % (m/m) zugesetzt. Diese wäßrige Lösung läßt man dann 60 Sekunden auf das Dentin einwirken, wäscht jedoch nicht mehr mit Wasser nach, sondern bläst lediglich mit Luft trocken. Dann wird der Haftvermittler PMDM, gelöst in Aceton, aufgetragen (siehe Abschnitt 4.3.2.3).

Das sehr bemerkenswerte an der von Bowen beschriebenen Vorbehandlungsmethode ist, daß die sehr stark sauren wäßrigen Vorbehandlungslösungen zwar zu einer guten Säuberung der Dentinoberfläche führen, d. h. die Smear Layer wird vollständig entfernt, daß es aber gleichzeitig zu keiner Öffnung der Dentintubuli kommt, wie es i. a. bei der Einwirkung von Säuren beobachtet wird (Abb. 4.3.2.2-1). Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß die aus den Lösungen ausfallenden schwer löslichen Calciumoxalate die Dentintubuli verschließen. Wir werden hierauf später (Kapitel 10) nochmals zurückkommen.

Das GLUMA-Haftsystem von Asmussen liefert die besten Haftwerte, wenn das Dentin entweder mit

a) 0,5 molarer wäßriger EDTA-Lösung, pH 7,4

b) einer Lösung aus 2,4 % (m/m) HNO_3 und 5,7 % (m/m) N-Phenylglycin
pH 1,0

oder

c) einer Lösung aus 9,1 % (m/m) Brenztraubensäure und 9,1 % (m/m) Glycin, pH 2,8

behandelt wird. Alle Lösung läßt man 60 Sekunden auf das Dentin einwirken; dann werden sie mit Wasser abgespült und das Dentin wird mit Luft trocken geblasen. Anschließend wird das GLUMA-Haftsystem aufgetragen (siehe Abschnitt 4.3.2.3). Asmussen zeigt ebenfalls, daß schlechte Haftungen erzielt werden, wenn die Dentinvorbehandlung allein mit Säuren, wie Phosphorsäure oder Brenztraubensäure, erfolgt. Er meint eine Abhängigkeit der GLUMA-Haftfestigkeiten in Abhängigkeit vom pH-Wert des Vorbehandlungsmittels zu beobachten [3, 4, 75, 122 - 128]. In Abbildung 4.3.2.2-1 ist diese vermeintliche Abhängigkeit wiedergegeben. Zum einen ist hier zu bemerken, daß die Art, wie die Ausgleichsgerade gelegt wurde vollkommen unverständlich ist. Im übrigen sind aus dieser Graphik auch stark saure Vorbehandlungsmittel, die zu hohen Haftungswerten führen, zu entnehmen. Im übrigen ist zu bemerken, daß das Vorbehandlungsmittel EDTA beim dargestellten pH-Wert 7,4 ebenfalls bereits stark demineralisierend, also ähnlich wie Säuren, auf das Dentin wirkt. Wir werden hierauf in Abschnitt 7.3.3 zurückkommen. Asmussens Darstellung erscheint uns sehr fragwürdig.

Beim **4-META** (Orthomite Super Bond) Haftsystem erfolgt die Dentin-vorbehandlung 30 Sekunden lang entweder mit

a) einer Lösung von 1 % (m/m) Zitronensäure und 1 % (m/m) FeCl_3 in Wasser,

oder

b) einer Lösung von 10 % (m/m) Zitronensäure und 3 % (m/m) FeCl_3 in Wasser.

Dann wird die jeweilige Vorbehandlungslösung gut mit Wasser abgespült [113, 114, 132, 133].

Für das **Clearfil Bond** Haftsystem wird als Dentinvorbehandlung das Ätzen mit 30 %iger (m/m) H_3PO_4 für 60 Sekunden vorgeschrieben. Danach wird gründlich mit Wasser abgespült [61, 100,].

Beim **Scotch Bond** Haftsystem wird das Dentin lediglich mit H_2O_2 gereinigt und gut mit Wasser abgespült [143]. Neuerdings wird eine neue Variante dieses Haftsystems, das Scotch Bond II, angeboten, für welches zum jetzigen Zeitpunkt aber noch keine Publikationen vorliegen.

Beim **Dentin-Adhäsit** [139, 169, 175] wird als Vorbehandlungsmethode entweder nur eine Reinigung mit Wasser und H_2O_2 oder mit einer Mischung aus Aceton und Methylenchlorid empfohlen. Letztere Methode soll dazu dienen, um überschüssige Feuchtigkeit von der Dentinoberfläche zu entfernen.

Neuerdings sind auch Versuche gemacht, daß Dentin mit einem CO_2 -Laser vorzubehandeln. Dieser Laser emittierte gepulste Strahlung einer Wellenzahl von 1073 cm^{-1} . Das Dentin wurde 40 Sekunden lang bestrahlt. Danach wurde Scotch Bond aufgetragen und die erzielten Haftfestigkeiten wurden mit denen mit von "nicht gelasertem" Dentin verglichen. Hierbei zeigte sich, daß die Haftfestigkeiten auf dem gelaserten Dentin etwa dreimal höher als auf dem ungelaserten waren. Ob diese Methode jedoch praktische Bedeutung erlangen wird mag dahingestellt bleiben [169]

Aus dem vorangehenden wird deutlich, wie unterschiedlich die Ansichten bezüglich der geeigneten Dentinaufbereitung sind. Nun gibt es neben den beschriebenen Haftsystemen eine Reihe weiterer experimenteller Systeme, für die wiederum auch bestimmte Dentinaufbereitungsmethoden geprüft worden sind. Auf diese soll wegen ihrer untergeordneten Bedeutung hier aber nicht weiter eingegangen werden.

Im Kapitel 8.6 "Entwicklung einer Theorie für die Haftung an den Zahnhartsubstanzen" wird eine kritische Wertung der Vorbehandlungsmethoden angeboten werden.

Eine detaillierte Abhandlung, welche Folgen unterschiedliche Vorbehandlungsmethoden auf das Dentin haben, gibt Kapitel 7.3.2.

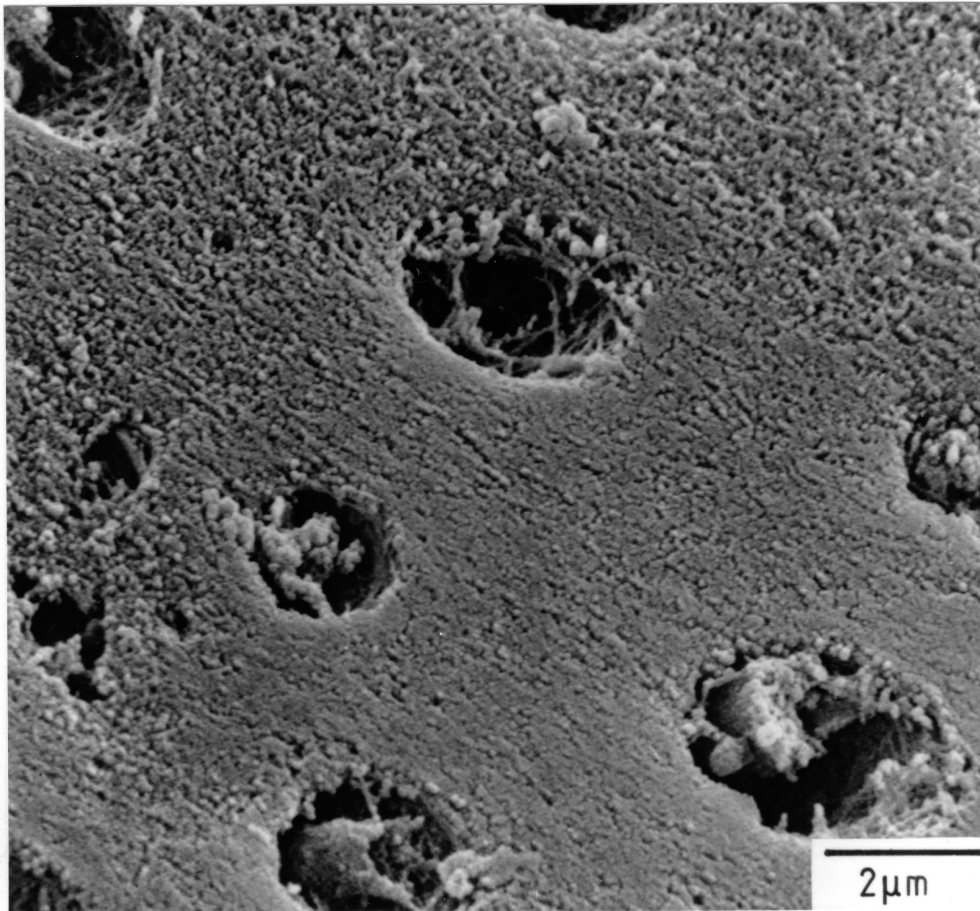
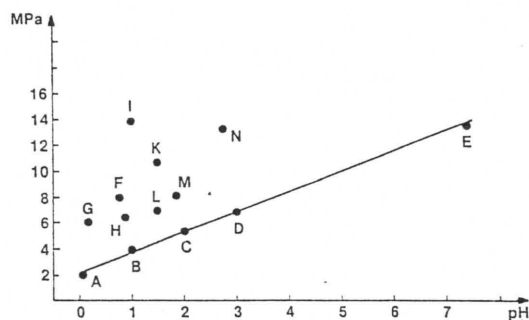


Abb. 4.3.2.2-1: Sägefläche senkrecht zum Verlauf der Dentintubuli, 3 Minuten geätzt mit 35 % (m/m) H_3PO_4 . Vergrößerung 10000 fach. Peritubuläres Dentin ist herausgelöst, intertubuläres Dentin ist deutlich angerauht, Kollagenfasern sind in den Tubuli sichtbar; Durchmesser, der durch die Ätzung eröffneten Tubuli ca: 4 μm .



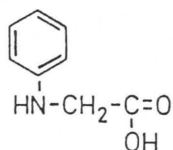
A	35 % H ₃ PO ₄	pH 0,1
B	10 % Pyruvinsäure	1,0
C	Pyruvinsäure ¹⁾	2,0
D	Pyruvinsäure ¹⁾	3,0
E	0,5 molare EDTA ²⁾	7,4
F	5,3 % Eisenoxalat	0,8
G	33 % H ₃ PO ₄ + 5,7 % N-Phenylglycin	0,2
H	2,5 % Al(NO ₃) ₃ + 7,5 % Oxalsäure + 3,6 % N-Phenylglycin	0,9
I	2,4 % HNO ₃ + 5,7 % N-Phenylglycin	1,0
K	9,6 % Pyruvinsäure + 4,0 % N-Phenylglycin	1,5
L	18 % H ₃ PO ₄ + 9,9 % Glycin	1,5
M	9,1 % Pyruvinsäure + 9,1 % Lysin·HCl	1,9
N	9,1 % Pyruvinsäure + 9,1 % Glycin	2,8

¹⁾ pH-Wert von 10 %iger Pyruvinsäure mit 3 molarer NaOH eingestellt

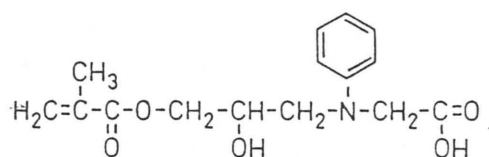
²⁾ pH-Wert mit 3 molarer NaOH eingestellt

Abb. 4.3.2.2-2: Haftfestigkeiten am Dentin in Abhängigkeit vom Konditionierungsmittel nach Asmussen [3].

N-Phenylglycin



NPG-GMA = Reaktionsprodukt aus N-Phenylglycin und Glycidylmethacrylat



NTG-GMA = Reaktionsprodukt aus N-(p-tolyl)-glycin und Glycidylmethacrylat

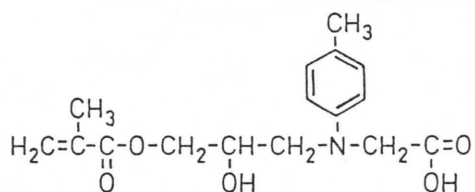


Abb. 4.3.2.2-3: Konditionierungs- und Haftmittel nach R. L. Bowen.

4.3.2.3 Chemie der Dentin-Haftvermittler

4.3.2.3.1 Allgemeines und Klassifizierung

Es sind heute eine Vielzahl unterschiedlicher Dentinhaftsysteme auf dem Markt, die sich nicht nur durch ihre verschiedenartige Chemie sondern auch durch verschiedene Haftungsmechanismen unterscheiden. Übersichten zu diesen Dentinhaftsystemen können der Literatur entnommen werden [5, 6, 21, 22, 38, 40, 41, 61, 100, 114, 133, 134, 139, 137, 143, 169, 175 - 178]. Anzumerken ist an dieser Stelle, daß im Rahmen der vorliegenden Abhandlung nur die z. Z. wichtigsten Haftvermittlersysteme besprochen werden können. Darüberhinaus gibt es sicher welche, die dem Autor nicht bekannt sind, da sie auch in der Literatur noch nicht besprochen worden sind. Weiter muß davon ausgegangen werden, daß laufend neue Systeme angeboten werden. Dies zeigt wie unübersichtlich augenblicklich die Situation auf dem Gebiet der Dentin-Haftvermittler ist.

Zum überwiegenden Teil handelt es sich bei allen diesen Haftsystemen um spezielle Methacrylsäuederivate, sogenannte Haftmonomere, die neben einer oder mehreren freien Methacrylgruppen eine oder mehrere haftungsvermittelnde Gruppen tragen. Weiterhin können sie noch andere Methacrylmonomere, Initiatoren und Stabilisatoren enthalten. Als Initiatoren können entweder Photoinitiatoren oder Redoxsysteme dienen, wie sie von den Composites her bekannt sind. D. h. die reaktiven Dentinhaftmittel können sowohl selbsthärtende Zweikomponenten Systeme, als auch lichthärtende Einkomponentenmaterialien sein.

Von Fall zu Fall löst man die Wirkstoffkomponenten in einem niedrig siedenden Lösungsmittel. Hier können beispielsweise Ethanol, Aceton

oder Methylenchlorid zum Einsatz kommen. Das Lösungsmittel dient hierbei in erster Linie dazu, die in der Regel mehr oder weniger viskosen Monomerbestandteile besser fließbar zu machen, damit sie das Dentin besser benetzen können. Wie wir später noch sehen werden, gibt es auch ein Haftsystem, welches Wasser als Lösungsmittel verwendet.

Daneben gibt es aber auch Produkte, wie das Dentin-Adhäsit, die keine reaktiven Gruppen mehr besitzen, sondern bei denen es sich um Lösungen haftungsfähiger Polymerer in geeigneten Lösungsmitteln handelt. Diese Dentinhaftmittel sollen als nicht-reaktive bezeichnet werden. Neben der Aufgabe das Polymer zu lösen, kommen hier dem Lösungsmittel die gleichen Funktionen zu, wie bei den reaktiven Dentinhaftmitteln der Fall ist.

Die Tabelle 4.3.2.3.1-1 teilt daher die Dentinhaftmittel diesem Sachverhalt folgend in reaktive und nicht reaktive ein.

Tab. 4.3.2.3.1-1: Einteilung der Dentinhaftmittel in reaktive und nicht-reaktive sowie deren prinzipielle Zusammensetzung.

reaktive Dentinhaftmittel	nicht-reaktive Dentinhaftmittel
Haftmonomere evtl. Methacrylmonomere Initiatoren Stabilisatoren evtl: Lösungsmittel	Polymere Lösungsmittel

Eine weitere, sehr viel feinere Klassifizierung der Dentin-Haftvermittler ist nach ihrer Chemie möglich. So lassen sie sich einteilen nach:

- Phosphorsäureester der Methacrylsäure
- Aminosäureester der Methacrylsäure
- Säureanhydridester der Methacrylsäure
- Reaktionsprodukte aus Hydroxyethylmethacrylat und Dialdehyden
- Lösungen von Polyurethanen

Eine Klassifizierung nach dem Bindungsmechanismus zum Dentin wäre aus unserer Meinung nach zwar ebenfalls sinnvoll, ist aber aus rein fachlichen Gründen nicht durchführbar, da bis heute keinen postulierten Bindungsmechanismus gibt, der aus unserer Sicht auch nur annähernd plausibel ist. In Abschnitt 4.3.2.3.2 wird auf diese postulierten Bindungsmechanismen näher eingegangen werden.

4.3.2.3.2 Aufbau, Struktur und Haftmechanismen

Der chemische Aufbau der Dentin-Haftvermittler ist recht ähnlich. So bestehen sie in der Regel, in Analogie zu den Silanen, aus einem Zwittermolekül, welches zum einen immer mindestens eine Methacrylgruppe besitzt, die mit dem Zahnfüllungskunststoff chemisch reagieren, d. h. polymerisieren kann. Zum anderen enthält das Molekül ebenso immer einen Rest, der entweder mit dem anorganischen Bestandteil des Dentins, dem Hydroxylapatit, oder mit dem organischen, dem Kollagen, reagieren können soll [59]. Eine Reihe der bisher am häufigsten untersuchten Systeme zeigt die Abbildung 4.3.2.3.2-1.

Aus dem im vorangehenden Gesagten geht hervor, daß die meisten Dentin-Haftvermittler zu reaktiven Formen gemäß der Klassifizierung in Tabelle 4.3.2.3.1-1 handelt. Daß heißt, es sind Methacrylatmonomere, die zum einen in Gegenwart eines Initiators untereinander,

aber auch mit dem Zahnfüllungskunststoff oder Bonding-Kunststoff, bei denen es sich ebenfalls um Methacrylate handelt, polymerisieren können. Zur Polymerisationsauslösung werden Photoinitiatoren oder Redoxsysteme auf Basis tertiäres Amin/Peroxid eingesetzt (siehe Abschnitt 2.1).

Im folgenden sollen einige der bekanntesten Dentin-Haftvermittler gezeigt werden. Wir wollen uns hierbei jedoch auf die Beschreibung der Komponenten beschränken, die für die haftungsvermittelnde Wirkung verantwortlich sein sollen. Die gesamte Darreichungsform der Haftvermittler enthält natürlich noch die in Tabelle 4.3.2.3.1-1 angegebenen weiteren Bestandteile. Da die Firmen jedoch in der Regel die genauen Zusammensetzungen nicht bekannt geben, können wir im folgenden nur ungefähre Angaben machen.

Alle Haftmittel werden immer in der gleichen Weise angewandt, d. h.:

- Dentin ggf. vorbehandeln
- Haftvermittler-Formulierung aufstreichen (Zweikomponenten-Mittel zuvor anmischen)
- wenn Lösungsmittel in der Haftvermittler-Formulierung enthalten ist, dieses abdunsten lassen
- Zahnfüllungskunststoff auftragen und aushärten lassen.

Phosphorsäureester der Methacrylsäure

Als Beispiele für Haftvermittler auf Basis von Phosphorsäureestern der Methacrylsäure sollen hier die Produkte Clearfil Bond [5, 6, 22, 38, 41, 50, 53, 61, 100, 103, 134, 137, 139, 169, 176 - 178]

und Scotchbond [5, 6, 22, 38, 41, 50, 53, 103, 134, 137, 139, 143, 169, 176, 177, 178] genannt werden (Abb. 4.3.2.3.2-1).

Bei Clearfil Bond – Haftvermittler handelt es sich um einen Diester der Phosphorsäure, die zum einen mit Hydroxyethylmethacrylat und zum anderen mit Phenol verestert worden ist; eine Hydroxylgruppe bleibt frei. Das Clearfil Bond besteht aus zwei Komponenten, wobei der Haftvermittler in einer Mischung aus Bis-GMA und Methylmethacrylat gelöst, die ebenfalls als einen Bestandteil des Redoxinitiatorsystems Dibenzoylperoxid enthält. Die andere Komponente besteht aus Ethanol und enthält als anderen Bestandteile des Redoxinitiatorsystemes ein aromatisches tertiäres Amin. Die Reaktion tritt beim Vermischen beider Komponenten ein. Das Ethanol dient hier wohl dazu, eine bessere Benetzung des Dentins zu erreichen [38].

Das Scotchbond-Haftmittel entsteht durch Umsetzung der beiden Hydroxylgruppen des Bis-GMA mit Phosphoroxychlorid (POCl_3). Die im Molekül verbleibenden P-Cl – Gruppen hydrolysieren in Gegenwart von Wasser, was auf der feuchten Dentinoberfläche stets vorhanden ist, zu HCl und P-OH – Gruppen. Scotchbond ist ebenfalls ein Zweikomponenten-Präparat. Das Haftmittel ist zu ca. 58 % zusammen mit ca. 40 % Triethylenglycoldimethacrylat und ca. 2 % Dibenzoylperoxid (Initiatorbestandteil) in der einen Komponente enthalten. Die andere Komponente besteht zu ca. 96 % Ethanol, zu ca. 1 % aus einem tertiärem aromatischen Amin und zu ca. 3 % aus dem Natriumsalz der Benzylsulfinsäure. Die letzten beiden Ingredientien sind Initiatorbestandteile. Auch hier dient das Ethanol sicher zur besseren Benetzung des Dentins [53].

Sowohl bei Clearfil Bond als auch bei Scotchbond handelt es sich somit um starke Säuren, die, wie in Kapitel 7.3 gezeigt werden

wird, einen starken demineralisierenden Einfluß auf die Zahnhartsubstanzen ausüben.

Der Haftmechanismus der Dentin-Haftvermittler auf Phosphorsäureesterbasis soll auf einer Ionenbindung zu den Calciumionen des Hydroxylapatites im Dentin beruhen (Abb. 4.3.2.3.2-2).

Aminosäureester der Methacrylsäure

Bei den Haftvermittlern auf Basis von Aminosäureestern der Methacrylsäure ist in erster Linie das Haftsystern von R. L. Bowen zu nennen [14 - 21, 23 - 25, 95, 141]. Hierbei handelt es sich um das Reaktionsprodukt der Aminosäure N(p-tolyl)glycin mit Glycidylmethacrylat. Dieses Produkt soll nach einer entsprechenden Dentinvorbehandlung, siehe Abschnitt 4.3.2.2, eine gute Haftung zum Dentin herstellen. Auch dieses sogenannte NTG-GMA ist eine Säure und soll die Bindung über einen Ionenmechanismus zu den Calciumionen im Hydroxylapatit des Dentins erzeugen (Abb. 4.3.2.3.2.-2).

Der NTG-GMA - Haftvermittler ist ein Einkomponenten-Präparat und wird als 5 %ige Lösung in Aceton eingesetzt. Es enthält keinen Initiator, sondern wird sofort nach dem Abdunsten des Acetons mit dem Zahnfüllungskunststoff überschichtet, mit welchem es zusammen erhärtet.

Neben diesem Produkt beschreibt Bowen noch eine Reihe weiterer Umsetzungsprodukte des Glycidylmethacrylates mit anderen Aminosäuren sowie auch das Umsetzungsprodukt des Hydroxyethylmethacrylates mit dem Dianhydrid der Pyromellitsäure.

Säureanhydridester der Methacrylsäure

Zu dieser Produktkategorie zählt das 4-Meta (Orthomite Super Bond), welches durch Veresterung des Pyromellitsäureanhydrides mit Hydroxyethylmethacrylat synthetisiert wird [38, 113, 114, 132 - 134, 176]. Das Orthomite Super Bond besteht aus drei Komponenten, von denen die flüssige 5 % 4-Meta in Methylmethacrylat gelöst enthält und die feste ein Pulver aus Polymethylmethacrylat ist; die dritte Komponente ist der Initiator. Zu einer bestimmten Menge Flüssigkeit wird eine bestimmte Menge des Initiators Tri-n-Butylboran gegeben, dann wird mit dem Pulver zu einer Paste verrührt.

Wie vage bislang alle Vorstellungen hinsichtlich möglicher Haftmechanismen zwischen Haftvermittlern und Dentin sind, zeigt sich bei diesem Produkt sehr deutlich. So wird zum einen eine Ionenbindung zu den Calciumionen des Hydroxylapatites im Dentin, zum anderen eine "Art" Ionenbindung zu den Phosphationen des Hydroxylapatites postuliert (Abb. 4.3.2.3.2-2).

Auch beim 4-META ist es durchaus vorstellbar, daß das Säureanhydrid in Gegenwart von Wasser, was immer auf und in dem Dentin vorhanden ist, rasch zu einer recht starken organischen Säure hydrolysiert.

Zur Dentinvorbehandlung für dieses Produkt siehe Abschnitt 4.3.2.2.

Reaktionsprodukte aus Hydroxyethylmethacrylat und Dialdehyden

Hier ist das Produkt GLUMA zu nennen [3, 4, 7, 45, 50, 53, 75, 122 - 128, 181]. GLUMA besteht aus einer wäßrigen Lösung von etwa 35 % Hydroxyethylmethacrylat und etwa 5 % Glutardialdehyd. Die Bindung

dieses Haftvermittlers soll zu den Aminogruppen des Kollagens im Dentin stattfinden (Abb. 4.3.2.3.2-2).

Hinsichtlich der Dentinvorbehandlung wird auch für dieses System eine bestimmte Methode vorgeschlagen (Abschnitt 4.3.2.2).

Lösungen von Polyurethanen

Ein Repräsentant dieser Produktkategorie ist das Dentin-Adhäsit, welches auch unter der Bezeichnung Dentin-Protector im Handel ist [53, 103, 139, 169, 175]. Es handelt sich hierbei um ein Polyurethan, welches in Methylenchlorid gelöst ist. Das Lösungsmittel Methylenchlorid soll sicher dazu dienen, eine bessere Benetzung des Dentins zu erreichen. Die Haftung soll hier zu den Hydroxylgruppen des Hydroxylapatites im Dentin stattfinden.

Haftfestigkeiten

Die am Dentin gemessenen Haftfestigkeiten schwanken in sehr großen Bereichen (Tab. 4.3.2.3.2-1). So werden Scherfestigkeiten zwischen 3 bis 15 N/mm² und Abreißfestigkeiten im Zugversuch zwischen 0 bis 44 N/mm² gemessen. Diese großen Schwankungen werden durchaus von verschiedenen Prüfern auch an ein und demselben Haftmittel gemessen [41]. Bei diesen so widersprüchlichen Ergebnissen bleiben nur die Feststellungen, daß entweder die Methoden der Haftungsmessung sehr fragwürdig sind, die Adhäsive falsch angewendet wurden oder daß die Adhäsive keine wirklichen adhäsiven Eigenschaften besitzen, sondern nur zufällig haften. Aus unseren Sicht scheiden die ersten beiden Möglichkeiten weitgehend aus.

Randspaltuntersuchungen

Neben den reinen Versuchen zur Haftfestigkeit spielen auch die in vitro Untersuchungen zur Randdichtigkeit eine wichtige Rolle. Hierbei wird im Prinzip so vorgegangen, daß im Schmelz oder Dentin Füllungen unter Verwendung von Haftvermittlern gelegt werden. Dann werden die Zähne i. a. einem mehrtausendfachen Temperaturlastwechsel in Wasserbädern zwischen etwa 5 und 60 °C unterworfen. Nach diesem Streißversuch legt man die Zähne 24 Stunden oder länger in eine intensiv gefärbte (z. B. mit Fuchsin oder Methylenblau) wäßrige Lösung ein. Die Zähne werden dann im Querschnitt gesägt, und die Tiefe der Farbstoffpenetration wird untersucht. Im günstigsten Fall wird keine Farbstoffpenetration beobachtet.

Während in den Schmelzbereichen bei Anwendung der Schmelz-Ätz-Technik keine Farbstoffpenetration zu beobachten ist, werden bei sehr vielen der Dentin-Adhäsive Randundichtigkeiten gesehen [37, 43, 46, 49, 54, 60, 76, 101, 121, 190].

Klinische Testung

Von entscheidender Bedeutung für die praktische Anwendbarkeit der Dentinadhäsive ist ihre klinische Bewährung. Inzwischen gibt es eine Reihe von klinischen Untersuchungen, deren Ergebnisse man zusammenfassen als sehr widersprüchlich bezeichnen muß. So attestieren einige Kliniker einer Reihe von Adhäsiven ausreichende Brauchbarkeit [81, 161, 183], andere mahnen zu vorsichtiger Anwendung [28, 45, 46, 167, 185, 188]. Letztere Autoren beobachten teilweise auch Irritationen der Pulpa.

Toxikologie

Auch den toxikologischen Eigenschaften der Dentinadhäsive ist besondere Bedeutung zu schenken, da sie in direkten Kontakt mit dem Dentin treten. Hier liegen ebenfalls eine Reihe von Untersuchungen vor, die je nach getestetem Adhäsiv durchaus unterschiedliche Resultate, von toxisch bis nicht toxisch, liefern [33, 39, 48, 144, 166].

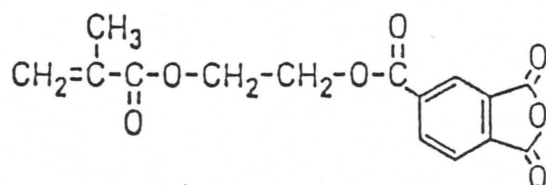
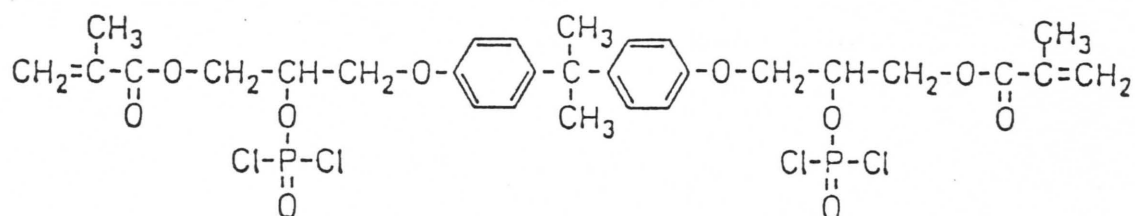
Abschließend sei zu dem gesamten Komplex der zahnmedizinische Adhäsive angemerkt, daß diese insbesondere in der Bundesrepublik Deutschland sehr umfassend nach toxikologische, klinischen und qualitativen Aspekten geprüft werden müssen, da sie zu den Arzneimitteln gehören, für die das Bundesgesundheitsamt eine Zulassung aussprechen muß.

Tab. 4.3.2.3.2-1: Haftfestigkeiten verschiedener Dentinadhäsive, die von unterschiedlichen Prüfern gemessen wurden, nach [41].

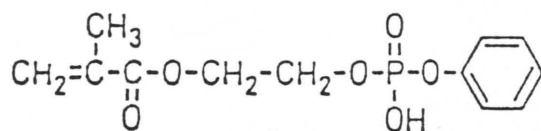
Adhäsiv	Zugfestigkeit [N/mm ²]
Bond Lite	1,7-44,0
Clearfil	2,5-13,5
Creation Bond	0,0-10,3
Dentin Adhäsit	0,1- 6,1
Eisenoxalat, NTG-GMA, PMDM (Bowen)	3,0-14,3
GLUMA	4,0-18,0
Johnson & Johnson	2,8- 9,8
Scotchbond	0,1- 8,9
Sinterbond	3,8
Universal Bond	6,6- 7,5
Glass Ionomer Restorative	2,0- 3,0
	Scherfestigkeit [N/mm ²]
Bond Lite	6,3
Bosworth	6,0
Clearfil (mit Dentinätzung)	3,6- 9,0
Creation Bond	0,1-10,0
Dentin Adhäsit	0,5- 7,9
GLUMA	4,0-15,3
Johnson & Johnson	5,4- 8,8
Kulzer	1,6- 6,1
Restodent	0,7
Scotchbond	1,8-10,2
Sinterbond	4,1
Glass Ionomer Restorative	2,4

Abb. 4.3.2.3.2-1: Strukturformeln einiger gekannten Dentin-Haftmittel.

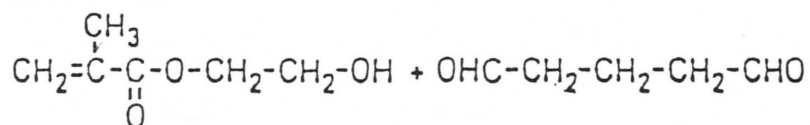
4-Meta = 4-Methacryloyloxyethyltrimellitanhydrid
(Orthomite Super Bond)

Reaktionsprodukt aus Bis-GMA und POCl_3 (Scotch Bond)

2-Methacryloyloxyethylphenylphosphat (Clearfil Bond)



GLUMA = Hydroxyethylmethacrylat + Glutardialdehyd



PMDM = Reaktionsprodukt aus 2-Hydroxyethylmethacrylat und dem Dianhydrid der Pyromellitsäure

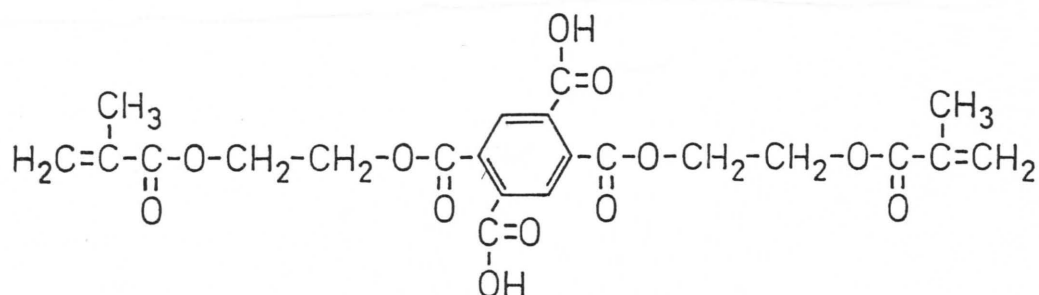
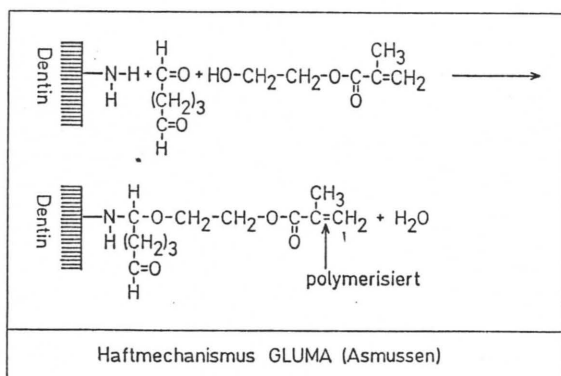
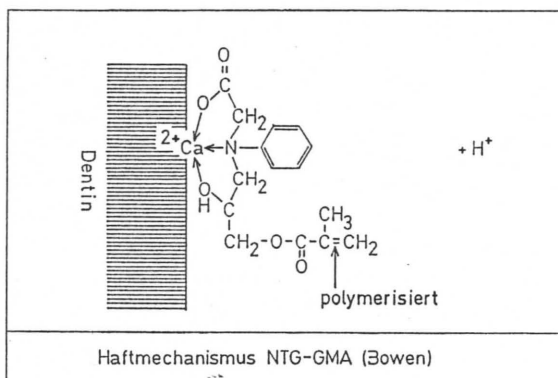
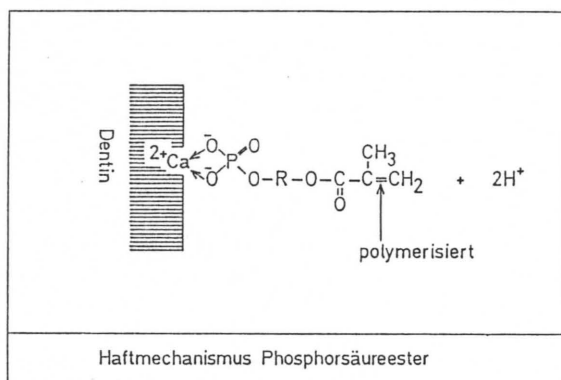
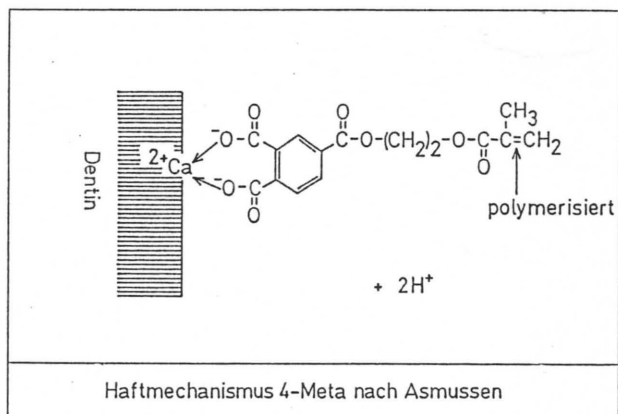
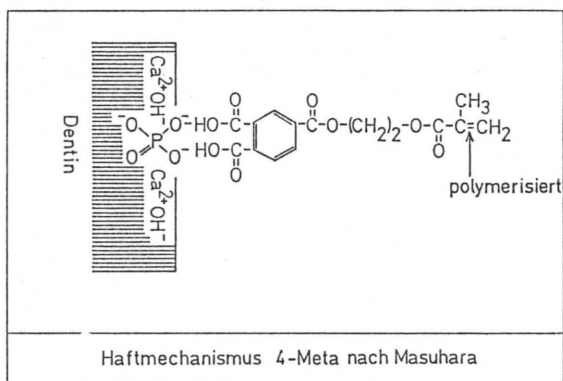


Abb. 4.3.2.3.2-2: Postulierte Bindungsmechanismen zum Dentin.



5 Problemstellung und Ziel der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit sollen zwei neue, experimentelle Schmelz- und Dentinadhäsive hinsichtlich ihrer Haftfestigkeiten zu den natürlichen Zahnhartsubstanzen untersucht werden.

Die wirksamen Substanzen dieser Zahnadhäsive werden nach eigenen Verfahren synthetisiert; ihre Charakterisierung erfolgt mittels moderner analytischer Methoden. Die Herstellung der Haftmittel erfolgt nach eigene Patenten.

Es wird geprüft werden, inwieweit es mit den beiden neuen Haftmitteln möglich ist, einen festen und dauerhaften Verbund zu den natürlichen Zahnhartsubstanzen herzustellen, ohne daß zuvor eine irgendwie geartete Konditionierung der Zahnhartsubstanzen erfolgen muß. Zur Ermittlung der Haftfestigkeit wird der Scherversuch eingesetzt, dessen Durchführung nach einer selbst entwickelten, dem speziellen Zweck angepaßten, Methodik geschieht. Der Scherversuch wird zum einen kurz nach der Klebung, zum anderen nach einer acht wöchigen Lagerzeit in Wasser bei 40 °C durchgeführt, um eventuelle Alterungsprozesse mit zu berücksichtigen. Die Klebestellen werden nach der Abscherung mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht, um eine Aussage über den Charakter der Klebung machen zu können.

Darüberhinaus werden die Konditionierungseffekte unterschiedlicher Konditionierungsmittel sowie auch die Auswirkungen der eigenen Haftvermittler auf die Morphologie von Zahnschmelz und Dentin mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Diese Versuche sollen ebenfalls darüber Auskunft geben, aufgrund welcher Mechanismen eine mögliche Haftung zustandekommen könnte.

Abschließend soll auf Basis der Literatur sowie der eigenen Untersuchungen eine Theorie entwickelt werden, die Auskunft darüber gibt, welche Mechanismen für die beobachteten Haftungen der heutigen Zahnadhäsive grundsätzlich in Betracht kommen. Es werden Überlegungen angestellt werden, aufgrund welcher Tatsachen Klebungen von Kunststoffen an den natürlichen Zahnhartsubstanzen überhaupt möglich sind.

6 Auswahl und Herstellung der Haftvermittler

6.1 Allgemeines zur Auswahl

Die Auswahl und Herstellung der Haftvermittler auf Basis von Bis-(methacryloyloxyethyl)-hydrogenphosphat [1] Tetramethacryloyloxyethyl-pyrophosphat [2] erfolgte nach eigenen Patenten. Im folgenden wird die erste Verbindung mit "Phosphorsäureester" und die zweite mit "Pyrophosphorsäureester" abgekürzt; diese beiden Substanzen sind die wirksamen Bestandteile der Haftvermittler.

Die Wahl fiel auf die Ester der Phosphor- und Pyrophosphorsäure deshalb, weil Verbindungen dieser Art bereits bei anderen Klebproblemen, wie der Metallklebung sowie aber auch bei der Klebung von biologischen Hartgeweben, angewandt wurden. Hier sind jedoch nicht nur andere Ester der Phosphor- und Pyrophosphorsäure eingesetzt, sondern auch mit anderen Verbindungen kombiniert worden.

Wir haben uns weiter von der Überlegung leiten lassen, daß die Formulierung des Haftmittels so erfolgen muß, daß die wirksamen Bestandteile in einen sehr engen molekularen Kontakt mit dem Substrat treten können, d. h., daß eine optimale Benetzung erreicht wird. Hier fiel die Wahl auf das Aceton, welches sowohl für Wasser als auch für organische Substanzen ein hervorragendes Lösungsmittel ist und darüberhinaus eine sehr geringe Oberflächenspannung besitzt, d. h. sehr gut benetzend wirkt. Weiterhin verdunstet es sehr rasch und kann somit auch auf dem Substrat, im vorliegenden Fall auf den Zahnhartsubstanzen, vorhandene Feuchtigkeitsspuren entfernen. Hierdurch wird die isolierende Wirkung des Feuchtigkeitsfilmes zwischen Haftmittel und Substrat ausgeschaltet.

Da es sich beim Phosphorsäureester um ein bifunktionelles, beim Pyrophosphorsäureester sogar um ein tetrafunktionelles Methacrylat handelt, können diese Verbindungen mittels radikalischer Initiatoren polymerisiert werden. Wir haben uns für die Verwendung von Photoinitiatoren entschieden, die auf Licht der Wellenlängen zwischen 380 und 460 nm reagieren. Es werden hier die üblichen Photoinitiatoren, wie sie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben werden, verwendet. Hierdurch ist es möglich, die Haftmittel als Einkomponenten Systeme anzuwenden und mit den von den Zahnärzten eingesetzten Halogenlichtgeräten in kurzer Zeit (20 Sekunden) zu polymerisieren.

Da die radikalische Polymerisation unter Luftsauerstoffzutritt inhibiert wird, härteten die Haftmittel-Lackschichten nur unvollständig aus, d. h. sie besitzen nach der Polymerisation eine klebrige Oberfläche, die noch eine große Zahl ungesättigter Methacrylatgruppen enthält. Wird nun eine nächste Schicht eines Methacrylatkunststoffes aufgetragen und polymerisiert, so härtet dieses Sandwich an der Kontaktfläche vollständig aus, d. h. beide Schichten verbinden sich chemisch vollständig miteinander. An die oberste Schicht, die nun wiederum eine sauerstoffinhibierte Oberfläche besitzt, kann erneut ein Methacrylatkunststoff "anpolymerisiert" werden usw. In Abschnitt 8.1 wird die Anwendung der Haftmittel genau erläutert werden.

6.2 Allgemeines zur Herstellung

Problematisch stellte sich sowohl die Synthese als auch die Analytik beider wirksamer Bestandteile dar. Eine quantitative analytische Aussage mit der HPLC ist für beide Substanzen nicht möglich,

da sie auf der Säule zu Hydroxyethylmethacrylat und Phosphorsäure hydrolysieren. Als einzige analytische Möglichkeit zur eindeutigen Identifizierung der Substanzen blieben so die ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Jeol, die ^{31}P -NMR-Spektren mit einem Gerät der Firma Bruker aufgenommen. Bei Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren diente CDCl_3 , bei Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren Ether als Lösungsmittel.

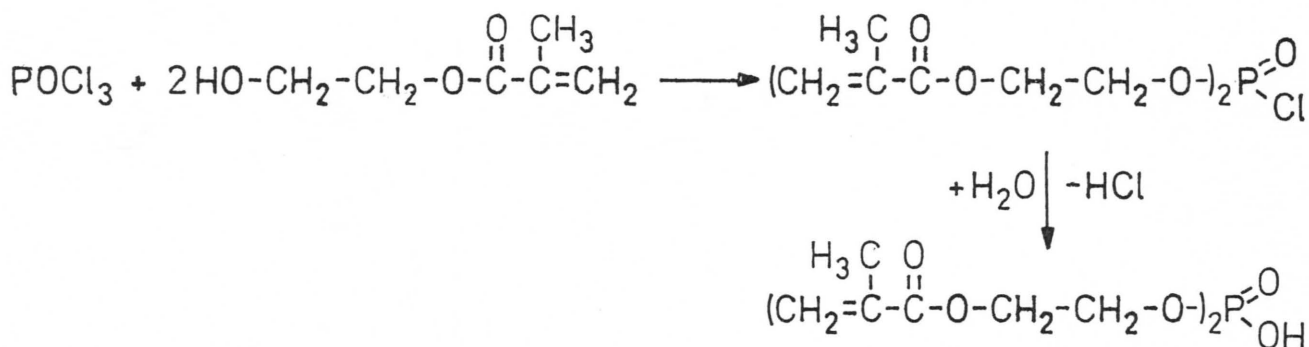
Trotz zahlreicher Versuche ist es nicht gelungen, den Pyrophosphorsäureester in reiner Form zu isolieren. Diese Verbindung, die durch Kondensation ausgehend vom Phosphorsäureester synthetisiert wird, fällt immer als 1:1 Mischung zusammen mit dem Phosphorsäureester an. In Abschnitt 8.5 wird diskutiert werden, ob nicht gerade diese Mischung hinsichtlich einer Haftung zu den natürlichen Zahnhartsubstanzen besonders günstig ist.

Die eingesetzten Reagenzien wurden von der Firma Merck bezogen.

6.3 Haftvermittler auf Phosphorsäureester-Basis

6.3.1 Synthese von Bis-(methacryloyloxyethyl)-hydrogenphosphat

Reaktionsgleichung:



Ansatz:

76,7 g (0,5 mol) POCl_3

59,1 g (0,58 mol) absol. Triethylamin

130,1 g (1 mol) 2-Hydroxyethylmethacrylat

Durchführung:

76,7 g frisch destilliertes Phosphoroxychlorid werden in 300 ml absolutem Ether gelöst und in einen 1000 ml Dreihalskolben, der in einem Eisbad steht und mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr versehen ist, gegeben. Unter schwachem Argonstrom und langsamen Rühren werden innerhalb von 1,5 Stunden 59,1 g absolutes Triethylamin zugetropft. Anschließend wird innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von 130,1 g 2-Hydroxyethylmethacrylat, 280 ml absolutem Ether und 0,5 g Hydrochinon zugefügt, wobei die Badtemperatur zwischen $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegen sollte. Nach Beendigung der Reaktion wird noch weitere 30 Minuten gerührt. Der gebildete Niederschlag wird sodann möglichst schnell abgesaugt. Das Filtrat wird zunächst am Wasserstrahlpumpenvakuum, dann am Ölpumpenvakuum eingeengt. Dann wird erneut in 200 ml Ether aufgenommen. Bei ca. $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden dann langsam 100 ml 0,05 N NaOH hinzugetropft. Die Mischung wird über Nacht in der Kälte gerührt. Anschließend wird die Mischung mit verdünnter HCl auf ca. pH 5 gebracht und die etherische Phase isoliert. Die wäßrige Phase wird zweimal mit je 80 ml Ether ausge-

geschüttelt. Die vereinigten etherischen Phasen werden zweimal mit je 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der vereinigten etherischen Phasen über wasserfreiem Natriumsulfat wird der Ether zunächst am Wasserstrahlpumpenvakuum, danach am Ölpumpenvakuum entfernt.

Der Phosphorsäureester verbleibt in einer Menge von 135,3 g als farblose leicht viskose Flüssigkeit, die bei ca. 65 °C zur Polymerisation neigt. zurück.

$$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{PO}_8 \quad (322,25 \text{ g/mol}) \quad \text{Ausbeute: } 84 \%$$

Elementaranalyse: Berechnet	C 44,73	H 5,94	P 9,61
Gefunden	C 44,65	H 5,91	P 9,30

¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 2.00 ppm 6H, s; CH₃
4.44 ppm 8H, m; CH₂-CH₂
5.58 ppm 2H, m_c; cis-olefinisches -H
6.19 ppm 2H, m_c; trans-olefinisches -H
8.42 ppm 1H, s breit; -OH

³¹P-NMR (Ether): δ = -1,48 ppm bezogen auf H₃PO₄

6.3.2 Herstellung des Haftvermittlers

Die Herstellung des Haftvermittlers erfolgt in einem abgedunkelten Raum, da die Polymerisation durch Photoinitiatoren ausgelöst wird. Daher muß die fertige Mischung auch unter Lichtausschluß gelagert werden.

Ansatz:

79,5 g absol. Aceton

20,0 g Bis-(methacryloyloxyethyl)-hydrogenphosphat

0,1 g 1,2-Diphenyl-2,2-dimethoxyethanon¹⁾

0,3 g Campherchinon¹⁾

0,1 g 4-Dimethylaminobezoesäure-2-butoxyethylester¹⁾

¹⁾ Photoinitiatorsystem

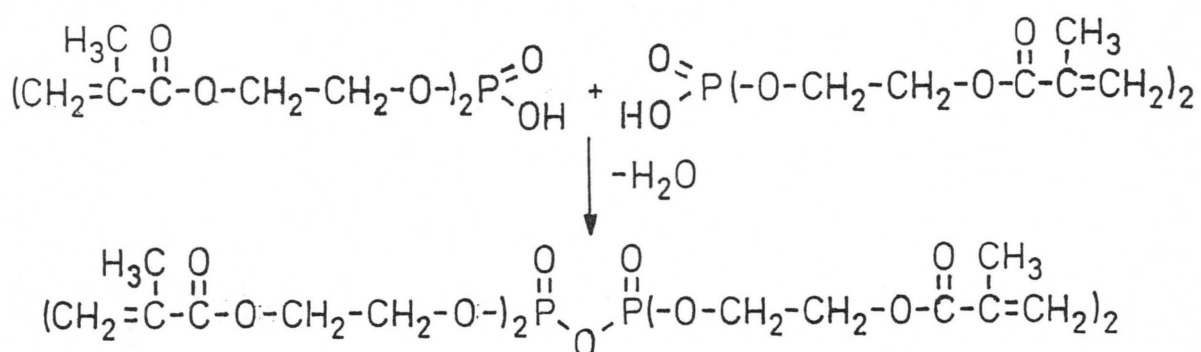
Durchführung:

Die einzelnen Bestandteile werden zusammengegeben und solange gerührt bis eine homogene Lösung entstanden ist.

6.4 Haftvermittler auf Pyrophosphorsäureester-Basis

6.4.1 Synthese von Tetramethacryloyloxyethyl-pyrophosphat

Reaktionsgleichung:



Ansatz:

80,5 g (0,25 mol) Bis-(methacryloyloxyethyl)-hydrogenphosphat

51,1 g (0,25 mol) Dicyclohexylcarbodiimid

Durchführung:

In einen 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr werden 80,5 g Bis-(methacryloyloxyethyl)-hydrogenphosphat in 350 ml absoluten Ether gegeben. Dann werden unter Rühren im Argonstrom innerhalb von 3 Stunden 51,1 g Dicyclohexylcarbodiimid in absolutem Ether hinzugetropft. Die Temperatur der Reaktionsmischung wird dabei auf einer Temperatur von 10 °C gehalten. Anschließend wird noch weitere 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung mit 100 ml eiskaltem Pentan versetzt und noch weitere 10 Minuten gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird mit einer Umkehrfritte unter Argonatmosphäre abgesaugt. Das Lösungsmittel der verbleibenden Lösung wird zunächst am trockenen Wasserstrahlpumpenvakuum, dann am Ölpumpenvakuum entfernt. Danach wird der verbleibenden viskosen Flüssigkeit eine Mischung aus 80 ml absolutem Hexan und 15 ml absolutem Ether hinzugefügt. Das sich hierbei bildende Zwei-Phasen-Gemisch wird 15 Minuten lang kräftig durchgerührt. Nach Trennung der Phasen wird das Lösungsmittelgemisch, welches noch unumgesetztes Dicyclohexylcarbodiimid enthält, verworfen. Die viskose Flüssigkeit wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Es verbleiben 60,75 g eines viskosen farblosen Öls, welches aus einer Mischung von 50 % Bis-(methacryloyloxyethyl)-hydrogenphosphat und 50 % Bis-(methacryloyloxyethyl)-hydrogenphosphat besteht.

$C_{24}H_{36}P_2O_{14}$ (626,49 g/mol)

Ausbeute der 1:1 Mischung: 81 %

Elementaranalyse: Berechnet C 45,37 H 5,87 P 9,74

Gefunden C 44,83 H 5,83 P 9,18

Die Analyse ist berechnet auf das 1:1 Verhältnis der erhaltenen Mischung.

1H -NMR ($CDCl_3$) : δ = 2.00 ppm 12H, s; CH_3
 4.44 ppm 16H, m; CH_2-CH_2
 5.58 ppm 4H, m; cis-olefinisches -H
 6.19 ppm 4H, m; trans-olefinisches -H
 8.42 ppm ca. 0,5H, s breit; -OH des Phosphat-
 esters

^{31}P -NMR (100 %-Probe): δ = -1,48 ppm 1P, s; Phosphorsäureester
 = -12,9 ppm 2P, s; Pyrophosphorsäureester

relatives Verhältnis der Flächenpeaks von Phosphatester zu Pyrophosphatester: 1 : 1,9 bezogen auf H_3PO_4 .

6.4.2 Herstellung des Haftvermittlers

Die Herstellung des Haftvermittlers erfolgt in einem abgedunkelten Raum, da die Polymerisation durch Photoinitiatoren ausgelöst wird.

Daher muß die fertige Mischung auch unter Lichtausschluß gelagert werden.

Ansatz:

79,5 g absol. Aceton

20,0 g Tetramethacryloyloxyethyl-pyrophosphat

0,1 g 1,2-Diphenyl-2,2-dimethoxyethanon¹⁾

0,3 g Campherchinon¹⁾

0,1 g 4-Dimethylaminobezoesäure-2-butoxyethylester¹⁾

¹⁾ Photoinitiatorsystem

Durchführung:

Die einzelnen Bestandteile werden zusammengegeben und solange gerührt bis eine homogene Lösung entstanden ist.

7 Oberflächenkonditionierung der Zahnhartsubstanzen

Wie bereits in Abschnitt 4.3 erläutert kommt der Konditionierung der Zahnhartsubstanzen eine entscheidende Bedeutung zu, wenn es darum geht, Kunststoffe auf ihnen zum Haften zu bringen.

In den folgenden Abschnitten soll die Auswirkung unterschiedlicher Konditionierungsmittel auf die natürlichen Zahnhartsubstanzen untersucht werden.

7.1 Rasterelektronenmikroskopie als Untersuchungsmethode

Als Methode zur Untersuchung der Oberflächen der natürlichen Zahnhartsubstanzen sowie der Auswirkung unterschiedlicher Konditionierungsmittel auf diese, wurde die Rasterelektronenmikroskopie angewandt.

Folgende Rasterelektronenmikroskope wurden eingesetzt:

- Typ JSM-23, Firma Jeol
- Stereoscan 150 MK 2, Firma Cambridge
- Stereoscan 100, Firma Cambridge

Es besteht nun die Möglichkeit, die Zahnstücke nach einer geeigneten vorgeschalteten Entwässerungs- und Trocknungsmethode, die im nachfolgenden beschrieben werden wird, die Zahnstücke mit Gold zu bedampfen und direkt im Rasterelektronenmikroskop zu untersuchen. Roulet und Michellod [91] kommen aber zu dem Ergebnis, daß alle Entwässerungs- und Trocknungsvorgänge bei Zähnen zu Artefaktbildungen führen und empfehlen daher die indirekte Methode, indem ein Re-

plika vom zu untersuchenden Zahn hergestellt wird. Unter Repliknahme versteht man die Abformung der zu untersuchenden Oberfläche mit einer geeigneten elastischen aber formstabilen Masse, die dann einen Negativabdruck darstellt. Dieser Negativabdruck wird anschließend mit einer anderen festen, kaum schrumpfenden Masse ausgegossen, wodurch die Positivform der zu untersuchenden Oberfläche entsteht. Diese wird dann wie üblich mit Gold bedampft und im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Wir sind auch dieser Problematik nachgegangen und haben überprüft, inwieweit die Replikamethode genau genug ist, um Oberflächenveränderungen, die durch Konditionierungsmittel hervorgerufen werden, wiederzugeben.

Hierbei sind wir wie folgt vorgegangen:

Wie in Abschnitt 7.2 beschrieben wurden senkrecht zur Zahnachse verlaufende Scheiben einer Dicke von ca. 2 - 3 mm herausgesägt und poliert. Diese Zahnscheiben wurden halbseitig mit 35 %iger H_3PO_4 180 Sekunden lange geätzt und anschließend gut mit dest. Wasser gespült. Dann wurde auf die Zahnscheiben ebenfalls halbseitig eine dünnfließende elastomere Zweikomponenten Polysiloxanabformmasse (President Light Body, Firma Coltène), wie sie von den Zahnärzten zur präzisen Abformung in der Mundhöhle verwendet wird, aufgetragen und mit dem Lufbläser fein verteilt. Dies geschah allerdings so, daß mit der Abformmasse sowohl geätzte als auch ungeätzte Dentin und Schmelzteile der Zahnscheiben abgedeckt wurden. Dann wurde die Abformmasse in dickerer Schicht nachgetragen, damit beim Entfernen von der Zahnscheibe keine bleibenden Deformationen entstanden. Nach dem Abbinden wurden diese Abformungen von den Zahnscheiben entfernt

und in eine hochviskose Polysiloxanmasse (Xanthopren blau, Firma Bayer) so eingebettet, daß die abgeformten Oberflächen frei lagen. Als Formhilfe für die hochviskose Abformmasse wurde ein Stück Silikon-schlauch verwendet. Die in Polysiloxan abgeformten Zahnflächen wurden zunächst mit 70 %igem Ethanol und anschließend mit Chloroform gereinigt und gut getrocknet. Dann wurden sie mit einem Zweikomponenten Epoxidharz (Epoxy Stycast 1266, Firma Emerson & Cunnig Europe) ausgegossen. Um im Epoxidharz eingeschlossene Luftbläschen zu entfernen, wurde das Harz etwas erwärmt und dann unter Vakuum über Nacht aushärten lassen. Die erhaltenen Epoxy-Replikas (Positivmodelle der abgeformten Zahnflächen) wurden mit Gold bedampft und im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Auf die gleiche Weise wie im vorangehenden Absatz beschrieben wurden auch Bruchflächen von Zähnen abgeformt.

Die Zahnstücke, von denen die Abformungen genommen wurden, wurden nach der in Abschnitt 7.2.2.2.2 beschriebenen Methode entwässert, getrocknet, mit Gold bedampft und direkt im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Die Abbildungen 7.1-1 bis 7.1-7 geben die Ergebnisse wieder, die bei dieser Untersuchung erhalten wurden. Die Abbildungen zeigen geätzte und ungeätzte Säge- und Bruchflächen von Dentin- und Schmelzbereichen sowie auch die geätzte Schmelzoberfläche. Sehr deutlich sind hier die Rückstände der Abformmasse erkennbar, die in den geätzten Bereichen tief in das Ätzmuster eindringt (Abbn. 7.1-3 bis 7.1-5). Entsprechend ist zu erwarten, daß die von diesen Abformungen hergestellten Replika eine eher "verwaschene" und unscharfe Oberfläche zeigen müßten. Diese Erwartung wird durch die Abbildun-

gen 7.1-6 und 7.1-7 bestätigt. Einzelheiten der Zahnstrukturen können nicht in den Replika-Oberflächen erkannt werden. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß die Replikamethode (indirekte Methode) nicht geeignet ist, um detaillierte Untersuchungen von Zahnstrukturen bei sehr hohen Vergrößerungen im Rasterelektronenmikroskop durchzuführen.

Aufgrund der im vorangehenden Absatz dargestellten Erkenntnisse haben wir uns entschlossen, für unsere Untersuchungen die direkte Methode zu wählen. Die wasserreichen Zahnmaterialien wurden, nachdem sie einer geeigneten Entwässerungs- und Trocknungsmethode (siehe Abschnitt 7.2.2) unterworfen worden waren, mit Gold oder, wenn eine energiedispersive Röntgenmikroanalyse durchgeführt werden sollte, mit Kohlenstoff bedampft. Anschließend wurden sie direkt im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

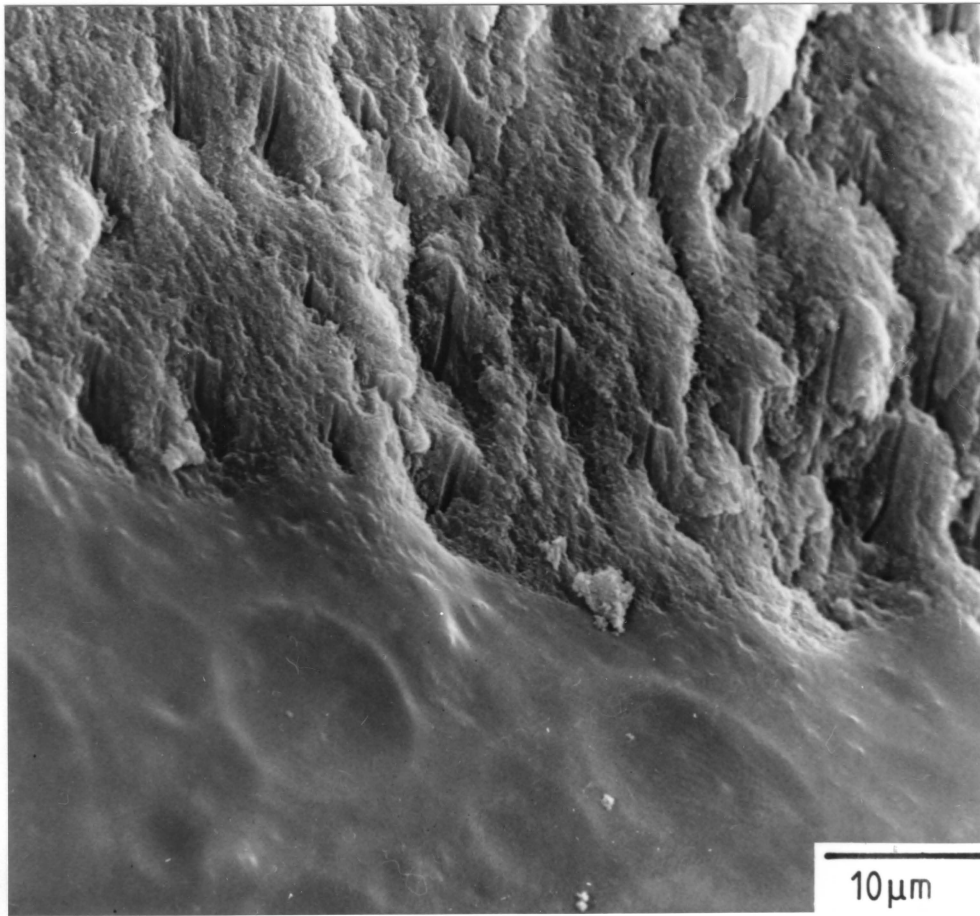


Abb. 7.1-1: Bruchgefüge parallel zum Verlauf der Dentintubuli, ungeätzt. Vergrößerung 2000 fach. In kleinen Teilbereichen sind Rückstände der Abformmasse erkennbar.

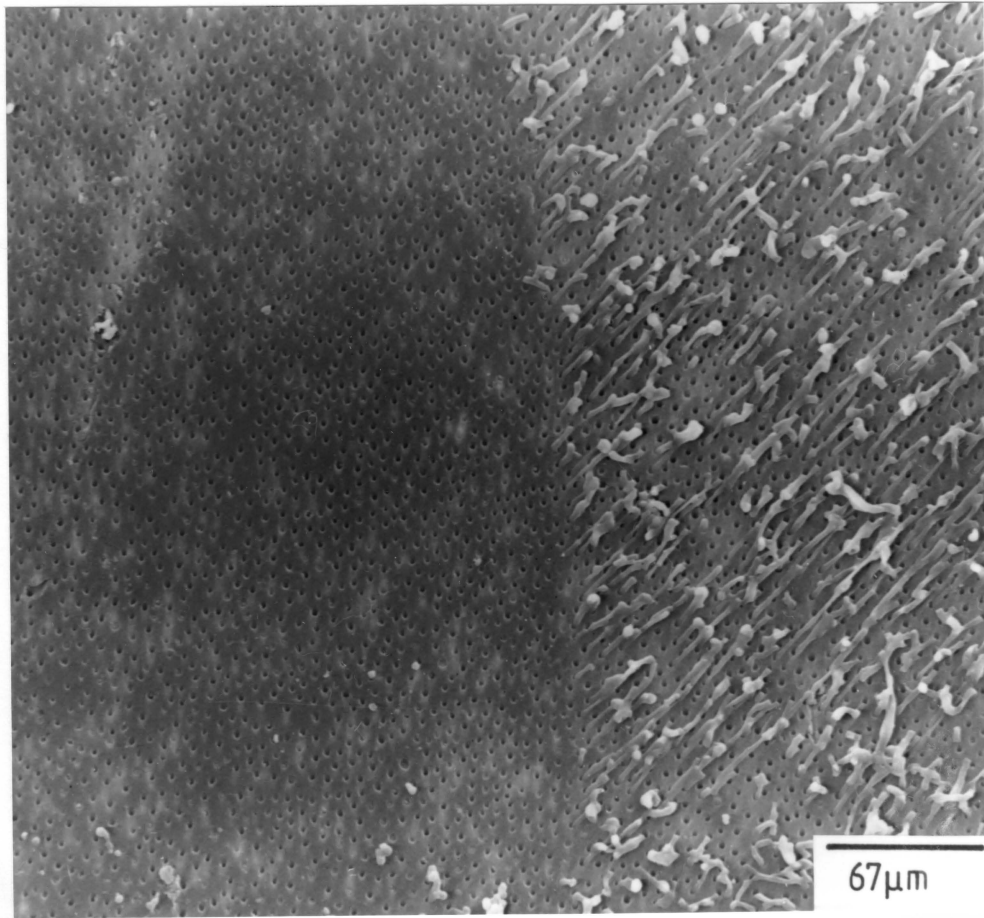


Abb. 7.1.-2: Sägefläche senkrecht zum Verlauf der Dentintubuli, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 300 fach. Grenzlinie zwischen mit Abformmasse abgedecktem und nicht abgedecktem Dentin. Deutlich ist zu erkennen wie die Abformmasse in die geöffneten Dentintubuli hineinpenetriert ist und sich dort verankert hat. Beim Entfernen der abgebundenen Abformmasse ist diese abgerissen.

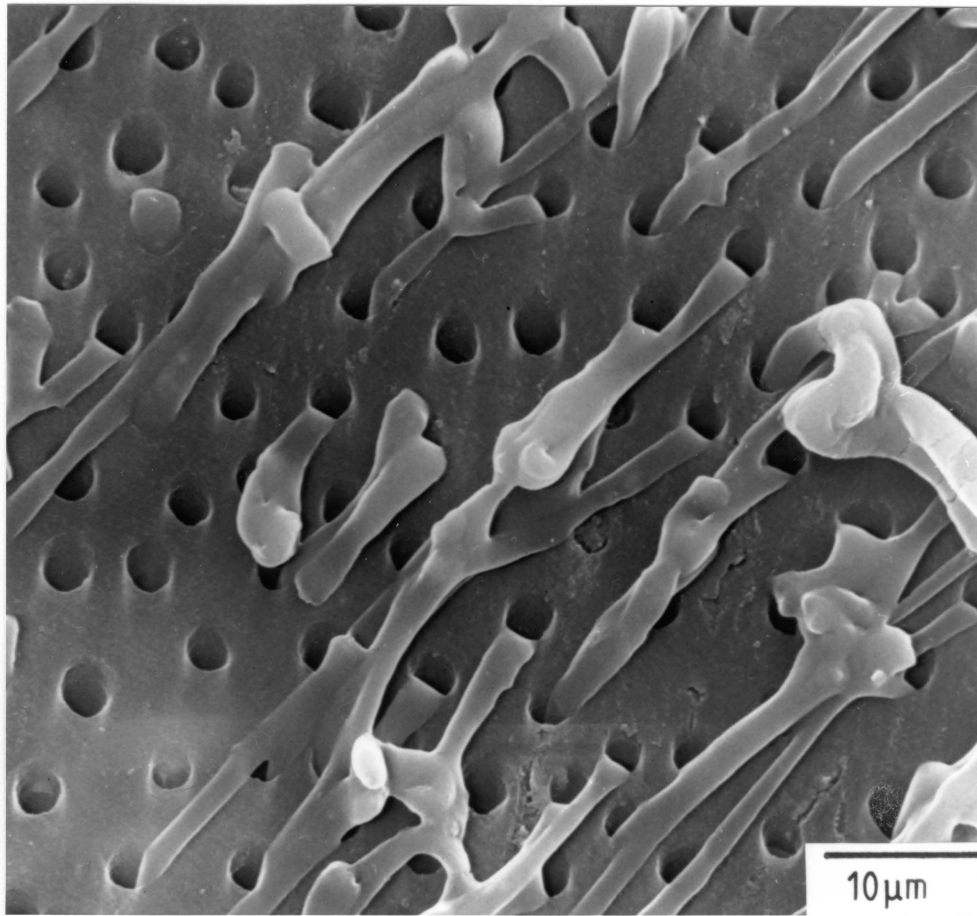


Abb. 7.1-3: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.1-2, Vergrößerung jedoch 2000 fach.

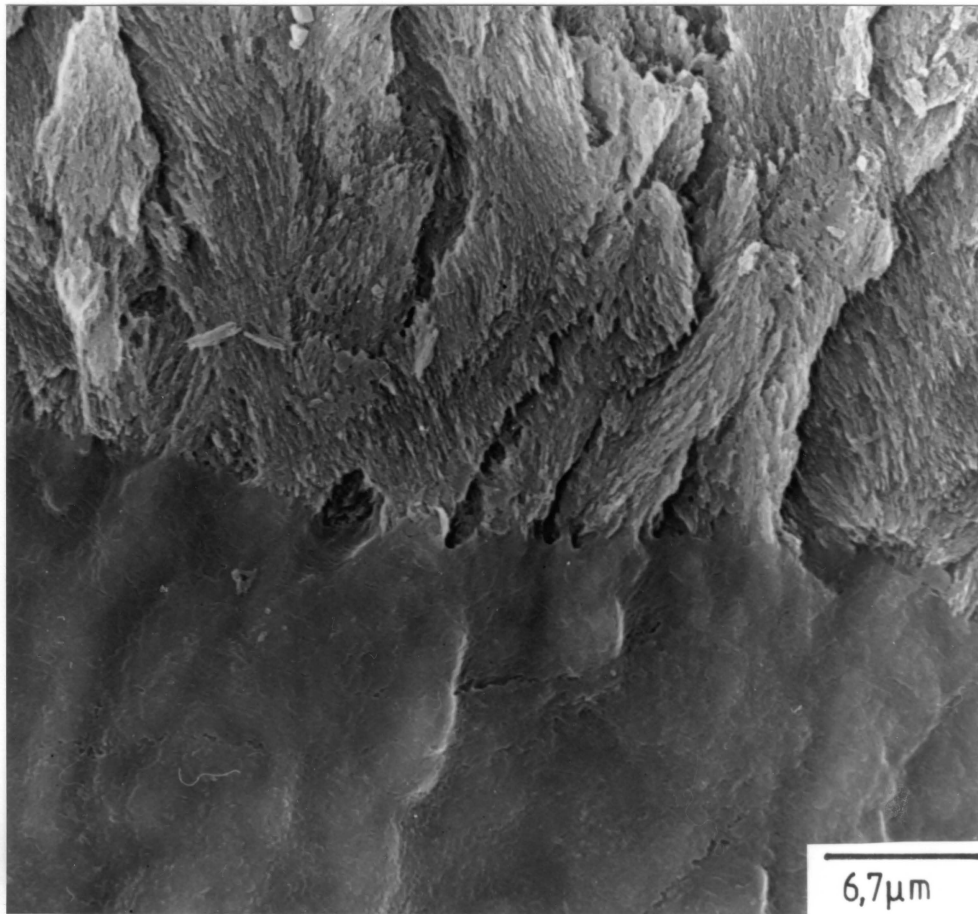


Abb. 7.1-4: Bruchgefüge im Schmelz parallel zum Verlauf der Schmelzprismen, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 3000 fach. Rückstände der abgebundenen Abformmasse sind deutlich erkennbar.

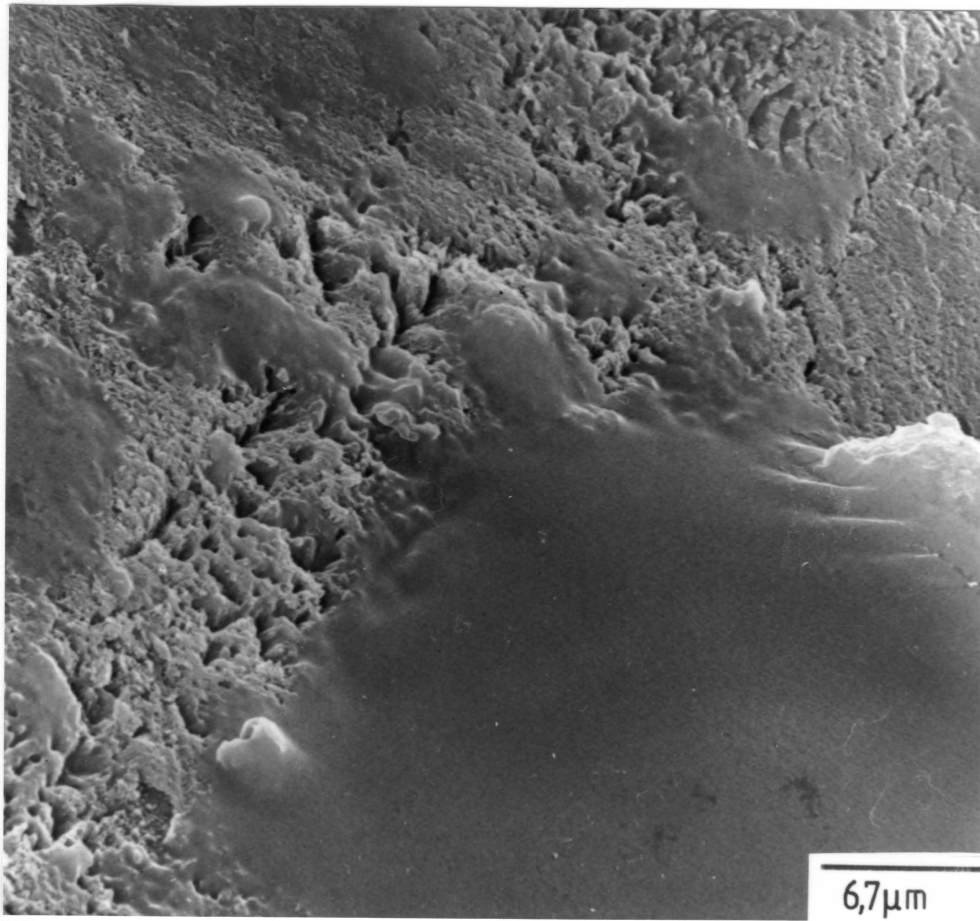


Abb. 7.1-5: Schmelzoberfläche, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 3000 fach. Rückstände der abgebundenen Abformmasse sind deutlich erkennbar.

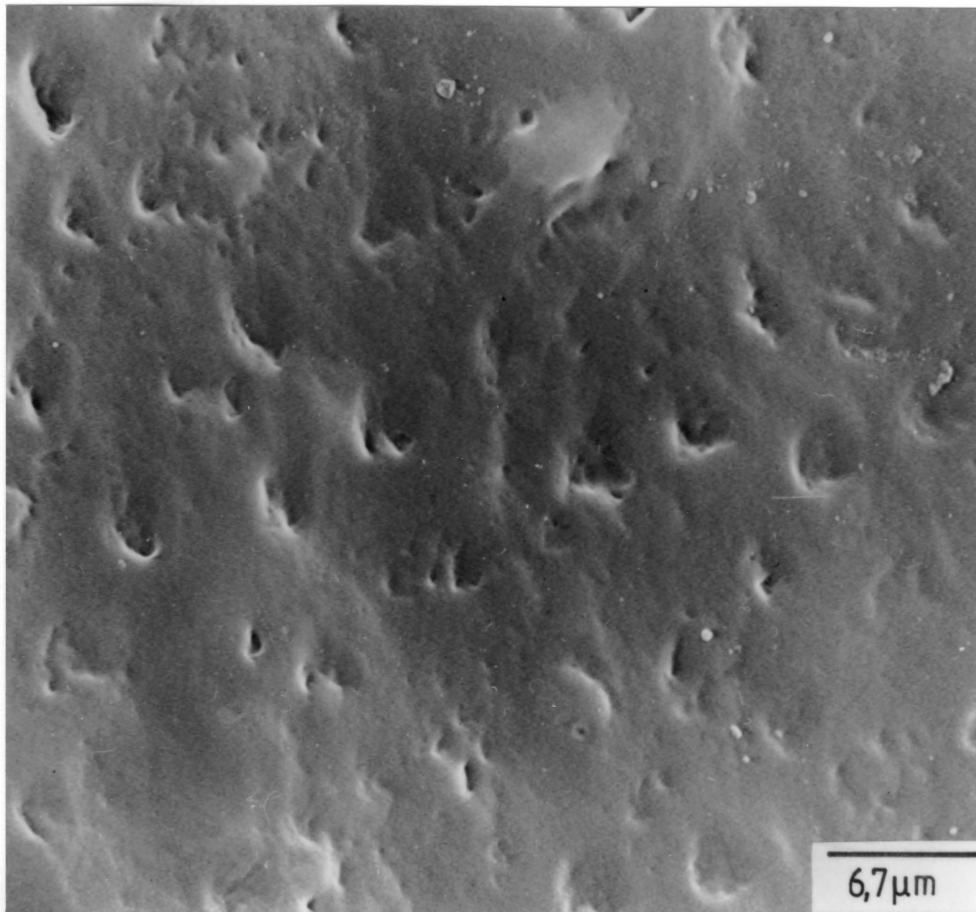


Abb. 7.1-6: Replika von: Sägefläche durch das Dentin senkrecht zum Verlauf der Tubuli, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 3000 fach. Die feine Struktur der geätzten Dentinoberfläche wird nur sehr verwaschen und unscharf vom Replika wiedergegeben.

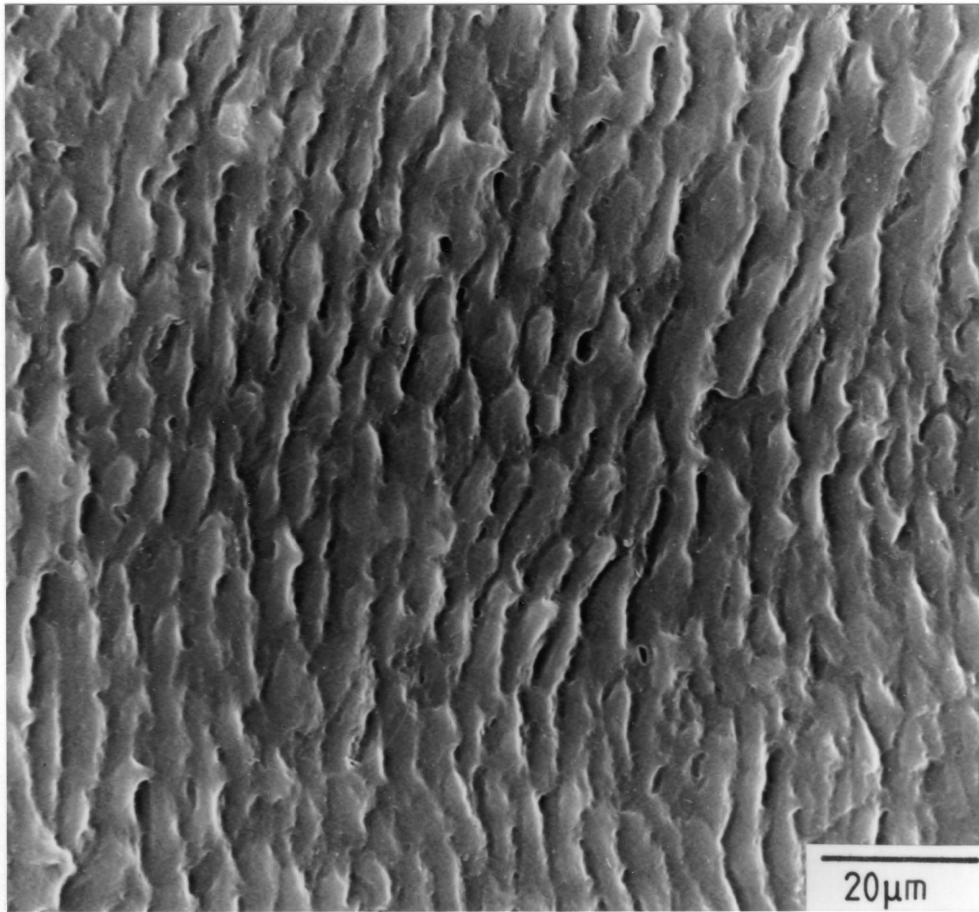


Abb. 7.1-7: Replika von: Sägefläche durch den Zahnschmelz parallel zum Verlauf der Prismen, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 1000 fach. Verlauf der Schmelzprismen wird durch das Replika zwar wiedergegeben, die feinen Strukturen kommen aber nicht zu Vorschein.

7.2 Vorbereitung der Zähne

Der Vorbereitung der Zähne kommt insbesondere dann besondere Beachtung zu, wenn sie mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht werden sollen. Diese deshalb, weil es sich hier um sehr wasserreiches biologisches Material handelt. Artefakte können sehr leicht durch unsachgemäße Lagerung, Entwässerung und Trocknung erzeugt werden. Daher sind wir diesen Aspekten ganz genau nachgegangen und haben hierzu auch eigene Untersuchungen durchgeführt.

7.2.1 Auswahl und Lagerung

Es wurden menschliche Zähne aller Typen und unterschiedlicher Altersklassen verwendet. Milchzähne kamen nicht zur Anwendung. Bei den einzelnen Versuchen wird angegeben werden, um welche Altersklasse es sich jeweils handelt.

Es wurde nach folgenden Altersklassen eingeteilt:

- bis 15 Jahre
- 15 - 25 Jahre
- über 25 Jahre

Bei der Auswahl wurde darauf geachtet, daß nur weitgehend kariesfreie Zähne zum Einsatz kamen.

Die Lagerung der Zähne erfolgte in 0,1 % (m/m) iger wäßriger Thymol-Lösung bei Raumtemperatur [90].

7.2.2 Präparationsmethoden

Die Präparation der Zähne erfolgte unterschiedlich, je nach dem wie es für den jeweiligen Untersuchungsfall am günstigsten war.

7.2.2.1 Mechanische und chemische Vorbehandlung

Die **mechanische** Vorbehandlung geschah wie folgt:

In einigen Fällen wurden in Molaren stufenförmige Sägeschnitte gelegt (Abb. 7.2.2.1-1 bis 7.2.2.1-3), so daß es möglich war, an ein und demselben Zahn die Schmelzoberfläche und die Schmelzprismen sowie die Dentintubuli parallel und senkrecht zu ihrer Verlaufsrichtung zu beobachten. Wurde nun eine Hälfte des Zahnes konditioniert (Abb. 7.2.2.1-2), so konnten dieselben Zahnflächen in konditioniertem und nicht konditioniertem Zustand untersucht werden. Manchmal wurde auch zusätzlich durch einen derartig präparierten Zahn eine Bruchfläche parallel zur senkrechten Zahnachse (von cervical nach okklusal) erzeugt (Abb. 7.2.2.1-1 und 7.2.2.1-3). Wurde nun vor der Brucherzeugung der mittlere Teil des Zahnes konditioniert (Abb. 7.2.2.1-3), so war es möglich nach dem Bruch den Einfluß des Konditionierungsmittels in der "Tiefe" zu beobachten.

In den weitaus häufigsten Fällen wurden aber ca. 2 - 3 mm dicke Zahnscheiben waagerecht zur Zahnachse herausgesägt (Abb. 7.2.2.1-4). Auf diese Weise konnte der Einfluß des Konditionierungsmittels sowohl auf die Schmelzoberfläche sowie auf die angeschnittenen Schmelzprismen und das Dentin untersucht werden. Manchmal wurde auch eine Bruchfläche senkrecht durch die Zahnscheibe gelegt.

Um die Zähne besser in die Säge einspannen zu können wurden sie in selbsthärtendem Kunststoff (Technovit 4004, Firma Kulzer GmbH) gesockelt.

Die Sägeschnitte wurden mit einer plansägenden Diamantsäge (Isomet Low Speed Saw, Firma Buehler-Met) unter Wasserkühlung angebracht.

Danach wurden die Sägeflächen mit einem Baumwolltuch (Firma Buehler-Met) und hochdispersem Aluminiumoxid (max. Korngröße 0,05 μm , Firma Buehler-Met) auf einer planen Metallscheibe (Ecomet III, Firma Buehler-Met) unter Wasserkühlung auf Hochglanz poliert.

Danach wurden die Zahnstücke gut mit destilliertem Wasser gespült und 5 Minuten lang in destilliertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt. Untersuchungen mit der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse haben uns gezeigt, daß es nur mittels der Reinigung im Ultraschallbad möglich ist, alle Rückstände des Poliermittels zu entfernen. Werden vor der Ultraschallbadreinigung noch Al-Signale insbesondere in den Öffnungen der Dentintubuli nachgewiesen, so ist dies nach der Reinigung nicht mehr der Fall. Weiter konnte durch REM-Untersuchungen gezeigt werden, daß es zu keinem "Zuschmieren" der Dentintubuli durch das Poliermittel kommt.

Zur Erzeugung der Bruchflächen wurde wie folgt vorgegangen:

An der "Unterseite" des Zahnstückes, d. h. der Seite, die nicht rasterelektronenmikroskopisch untersucht werden sollte, wurde ein kleiner Sägeschnitt angebracht. Dann wurde ein scharfes, kräftiges Messer an den Schnitt angesetzt und mit einem Hammer gegen den Rücken der Schneide geschlagen.

Die **chemische** Vorbehandlung geschah wie folgt:

Die Konditionierungsmittel wurden mit einem kleinen Pinsel aufgetragen. Sollte nur ein Teil des Zahnstückes konditioniert werden, so geschah dies so vorsichtig, daß eine Kontaminierung des nicht zu konditionierenden Zahnteiles ausgeschlossen war. Nach der Konditionierung, die Zeitdauer war je nach Versuch unterschiedlich, wurde das Konditionierungsmittel zunächst mit einem kräftigen Strahl H_2O dest. abgespült, dann wurde das Zahnstück wieder in destilliertes Wasser zurückgegeben.

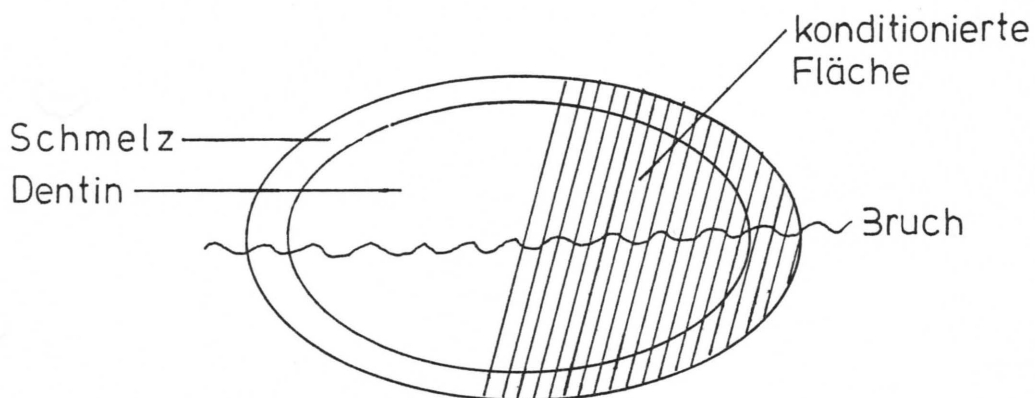


Abb. 7.2.2.1-4: Schematische Darstellung der waagrecht zur Zahnachse herausgesägten Zahnscheibe mit Bruchlinie und Konditionierungsbereich.

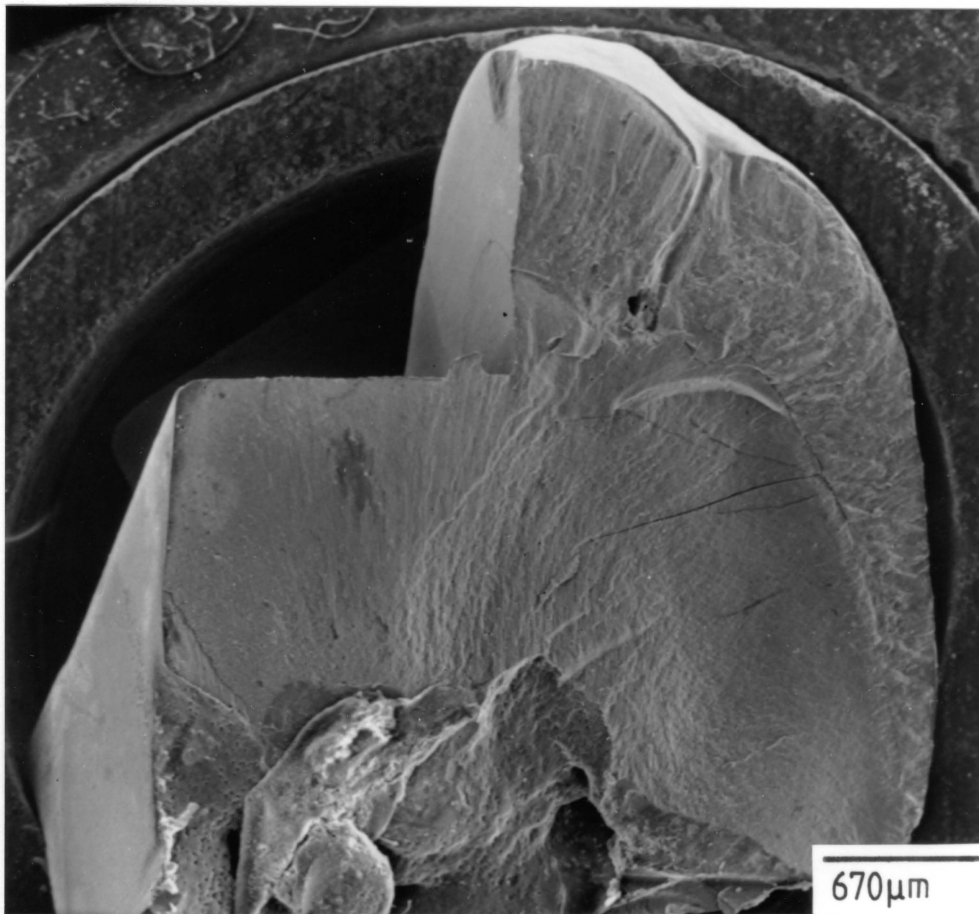


Abb. 7.2.2.1-1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der stufenförmigen Präparation mit Bruchgefüge. Vergrößerung 15 fach.

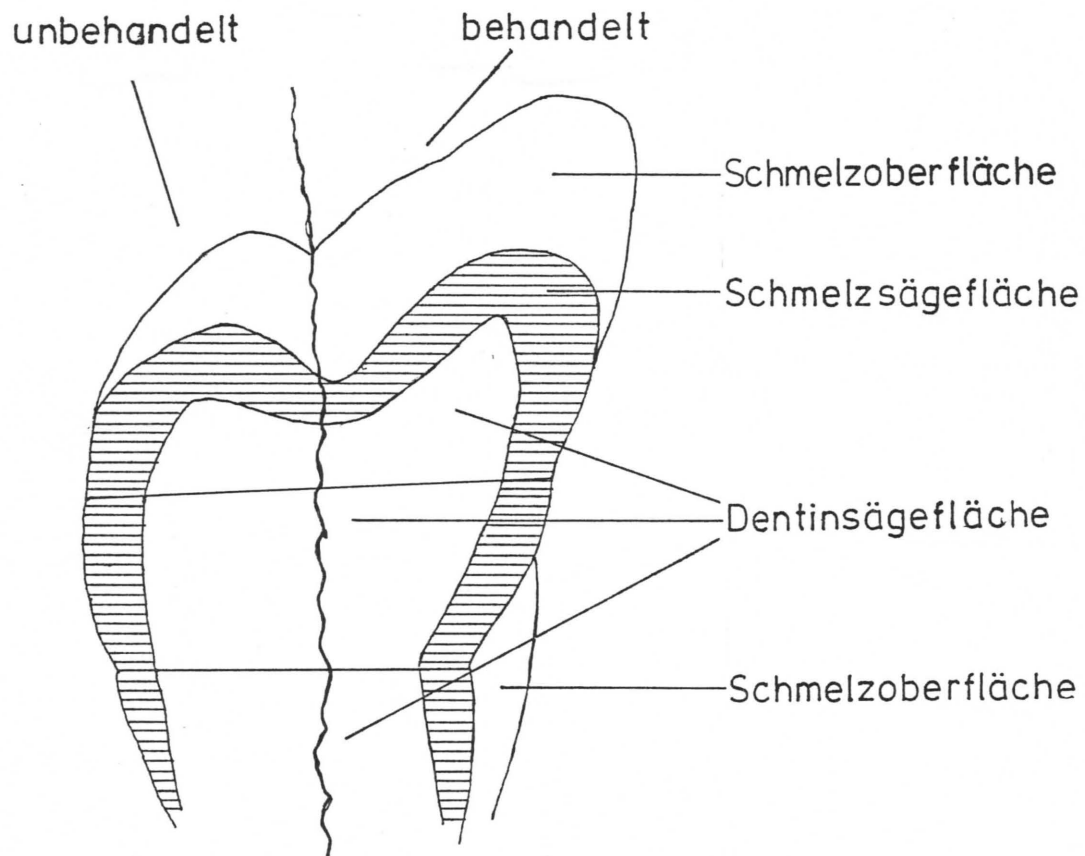


Abb. 7.2.2.1-2: Schematische Darstellung der Stufenpräparation eines Molaren und Art der Durchführung der Konditionierung.

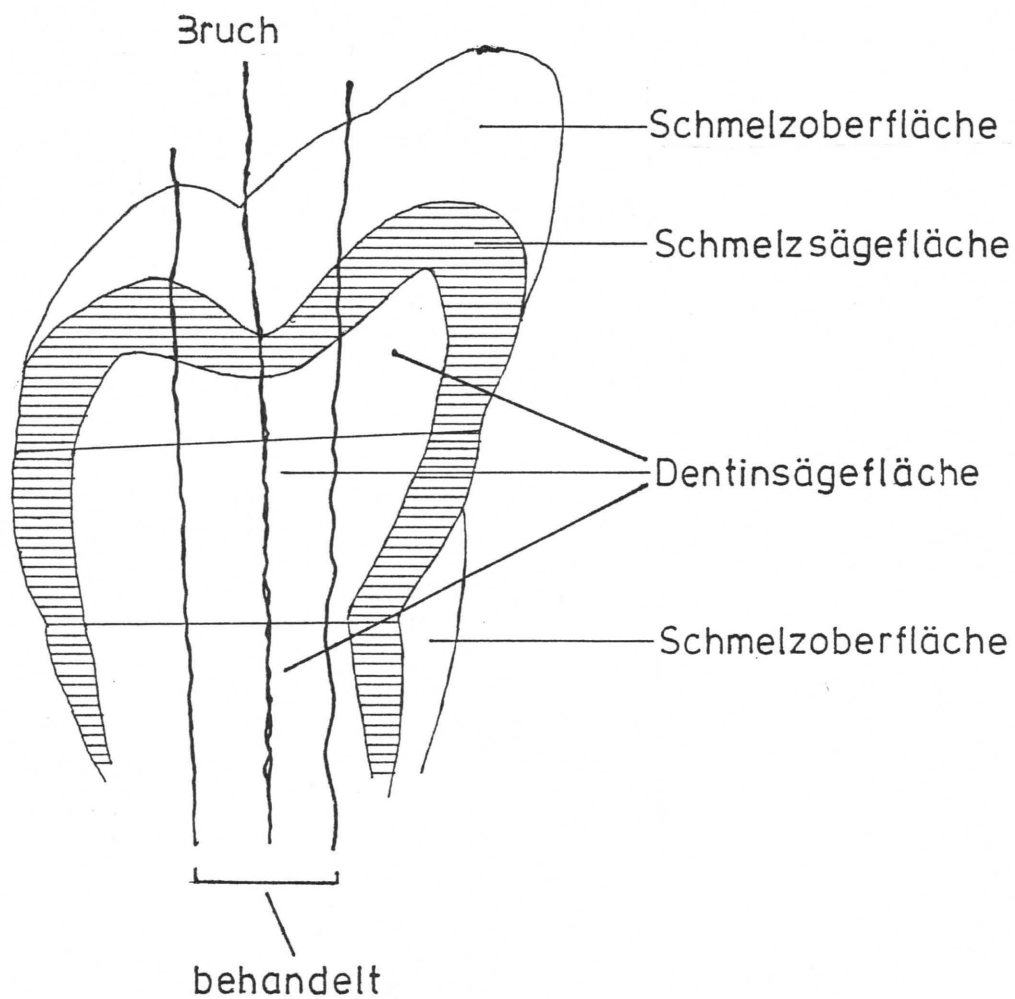


Abb.7.2.2.1-3: Schematische Darstellung der Stufenpräparation eines Molaren mit der Linie durch die der Bruch gelegt wird.

7.2.2.2 Entwässern und Trocknen

7.2.2.2.1 Allgemeines

Um Artefakte bei der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung zu vermeiden, kommt dem Entwässern und Trocknen von biologischem Material besondere Bedeutung zu.

In der Literatur werden hierzu eine Reihe unterschiedlicher Methoden empfohlen. Diese sollen im folgenden kurz dargestellt werden.

Reimer und Pfefferkorn [83] stellen fest, daß eine Trocknung aus wasserhaltigem Zustand nicht sinnvoll ist, da kleine im Wasser schwimmende Partikel an der Präparatoberfläche abgelagert werden. Deshalb wird ein schrittweiser Austausch des Wassers gegen mit Wasser mischbare Flüssigkeiten mit geringer Oberflächenspannung (z. B. Ethanol, Aceton, Propylenoxid) empfohlen. Dauer und Abstufung der Entwässerungsreihe richten sich nach Größe und Resistenz des Objektes. Nach vollständiger Entwässerung muß unter kontrollierten Bedingungen getrocknet werden. Eine weitere Verringerung der Trocknungsartefakte ist möglich, wenn das erste Entwässerungsmedium schrittweise durch eine Flüssigkeit noch geringerer Oberflächenspannung ersetzt wird. So empfehlen die Autoren nach der Ethanolentwässerung eine aufsteigende Reihe von Monofluortrichlormethan (Frigen II). Die Trocknung soll dann an der Luft oder bei -30 bis -40 °C im Vakuumexsikkator über Molekularsieb erfolgen.

Watters und Buck [110] empfehlen das Entwässern mit der aufsteigenden Ethanolreihe; dann wird gegen Aceton ausgetauscht. Anschließend wird gegen Benzol ersetzt und dieses dann stufenweise bis zum voll-

ständigen Ersatz gegen Propylenoxid ausgetauscht. Anschließend wird das Objekt in eine 50 %ige Lösung von Camphen in Propylenoxid gegeben und dann auf 45 °C erwärmt; das Camphen sublimiert bei dieser Temperatur ab.

Barber und Boyde [7] entwässern über Aceton und lassen dann an der Luft bei Raumtemperatur trocknen. Bei der Lufttrocknung wird eine geringe Schrumpfung beobachtet.

Boyde und Wood [12] entwässern in der aufsteigenden Ethanolreihe und ersetzen anschließend stufenweise gegen Aceton. Dann lassen sie bei Raumtemperatur an der Luft trocknen.

Eine besonders schonende Trocknungsmethode ist die **kritische Punkt Trocknung**. Hinsichtlich einer detaillierten Beschreibung dieses Verfahrens wird auf die einschlägige Literatur verwiesen [4, 10, 21, 56, 70, 73, 74, 83]. Alle Autoren gehen davon aus, daß zunächst über eine aufsteigende Ethanolreihe und/oder Acetonreihe entwässert wird. Dann erfolgt die Kritische Punkt Trocknung. Prinzipiell erfolgt die Kritische Punkt Trocknung in der Weise, daß das entwässerte und in Aceton oder Amylacetat eingelegte Objekt in eine Druckkammer eingelegt wird. Die Kammer wird dann mit CO₂ befüllt; man läßt den CO₂-Druck solange ansteigen, bis sich das Kohlendioxid verflüssigt und die Kammer vollständig mit Flüssigkeit gefüllt ist (Sichtfenster). Bei Erwärmung der Kammer auf über 30 °C überschreitet man den kritischen Punkt des CO₂. Dieser Zustand kann am Sichtfenster der Apparatur an einem Verschwinden der Flüssigkeitströpfchen und einer Schlierenbildung (kritische Opaleszenz) erkannt werden. Bei isothermer Entleerung der Kammer über ein Nadelventil wird auf diese Weise erreicht, daß ein anfangs vollständig in flüs-

siges CO₂ eingetauchtes Präparat nie eine Phasengrenze durchlaufen hat.

Auch die **Gefriertrocknung** ist als geeignete Methode zur Trocknung von biologischen Material beschrieben worden [10, 12, 83, 110]. Hierbei ist eine vorgeschaltete Entwässerung nicht erforderlich. Die Proben werden schockartig gefroren. Die schnelle Abkühlung ist erforderlich, um Artefakte und Schäden durch Eiskristallbildung auszuschalten bzw. gering zu halten. Gewebe müssen daher innerhalb von wenigen Millisekunden auf -140 °C abgekühlt werden, damit eine optimale Zellerhaltung gewährleistet ist. Um Artefakte durch Eiskristallbildung weitgehend zu vermeiden empfiehlt sich darüberhinaus ein Vorkühlen der Probe bis nahe an den Gefrierpunkt sowie eine möglichst starke Reduktion der Objektmasse. Die Abkühlung sollte in jedem Fall von der zu untersuchenden Seite her beginnen; sie wird so durchgeführt, indem das Objekt auf einen Kühlteller aus Kupfer gelegt wird. Geeignete Gefriermittel sind Propan (-140 °C), Isopentan (-160 °C) oder Frigen (-158 °C). Eine Abkühlung darf niemals mit flüssigem Stickstoff geschehen, da dieser einen isolierenden Gasmantel bildet. Nach dem Schockgefrieren darf die Probe höchstens auf -80 °C erwärmt werden, da bei höheren Temperaturen bereits wieder Rekristallisation des Eises eintritt.

Abschließend läßt sich sagen, daß schlecht getrocknetes Material dicht und hart, gut getrocknetes dagegen weich und locker aussieht.

Alle Autoren betonen, daß nach Entwässern und Trocknen eine sofortige Bedampfung des Objektes erfolgen sollte, um Verunreinigungen der Oberfläche zu vermeiden.

7.2.2.2.2 Methode der Wahl

Um die für unsere Zwecke optimale Entwässerungs- und Trocknungsmethode herauszufinden wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

Zunächst wurden möglichst wasserhaltige Zähne, also solche von noch recht jungen Patienten in der Altersstufe zwischen 15 und 25 Jahren ausgewählt. Diese Zähne wurden nach den in Abschnitt 7.2.2.1 beschriebenen Methoden stufenförmig präpariert und mechanisch vorbehandelt. Dann wurden die Präparate halbseitig mit 35 %iger H_3PO_4 180 Sekunden lang geätzt und anschließend gut gespült. Dann wurden die Präparate unterschiedlichen Entwässerungs- und Trocknungsmethoden unterworfen. Unmittelbar danach wurden alle Präparate mit Gold bedampft.

1. Die Präparate wurden 72 Stunden lang im Vakuumexsikkator (Wasserstrahlpumpenvakuum) über Silicagel und anschließend 72 Stunden lang über P_2O_5 getrocknet.

2. Die Präparate wurden über die aufsteigend Ethanolreihe je 24 Stunden in 70, 80, 96 und je 3 mal in 100 %iger wäßriger Ethanollösung bzw. absolutem Ethanol entwässert. Dann wurde 2 Stunden lang im Vakuumexsikkator (Wasserstrahlpumpenvakuum) getrocknet.

3. Die Präparate wurden zunächst über die aufsteigende Ethanolreihe wie unter Punkt 2 beschrieben entwässert. Dann wurde das Ethanol stufenweise durch Aceton ersetzt. Dies geschah durch je 24 stündiges Lagern in 80, 96 und je 3 mal in 100 %iger ethanolischer Acetonlösung bzw. absolutem Aceton. Dann wurde 2 Stunden lang im Vakuumexsikkator (Wasserstrahlpumpenvakuum) getrocknet.

4. Die Präparate wurden zunächst wie unter Punkt 3 beschrieben in der aufsteigenden Ethanol- und anschließend in der aufsteigenden Acetonreihe entwässert. Dann wurde die kritische Punkt Trocknung unter Anwendung von CO_2 durchgeführt. Die Verdampfung des CO_2 geschah sehr langsam über einen Zeitraum von 4 Stunden.

Wie am Ende des vorangehenden Abschnittes 7.2.2.2.1 ausgeführt, läßt sich sagen, daß schlecht getrocknetes Material dicht und hart, gut getrocknetes dagegen weich und locker aussieht. Hierauf haben wir uns die unterschiedlich entwässerten Präparate im Rasterelektronenmikroskop angesehen. Ein ebenfalls bezüglich von Trocknungsartefakten sehr kritischer Bereich ist die Schmelz/Dentin-Grenze. Hier stößt ein sehr wassereiches Material, das Dentin, an ein sehr viel wasserärmeres, den Schmelz. Zwangsläufig müssen in diesem Bereich große Spannungen auftreten, die eine Rißbildung zur Folge haben könnten.

Die nach Methode 1 entwässerten und getrockneten Präparate (Abbn. 7.2.2.2.2-1 bis 7.2.2.2.2-3) zeigen einen durchgehenden Riß entlang der Schmelz/Dentin-Grenze. Selbst die geätzten Dentinoberflächen sind sehr strukturlos und machen einen harten und glatten Eindruck. Die Dentintubuli sind weit geöffnet; an ihren Rändern sind Schrumpfrisse erkennbar; das Innere der Tubuli ist leer (Abb. 7.2.2.2.2-3). In der Sägefläche des geätzten Schmelzes ist der Verlauf der Schmelzprismen gut erkennbar; die Schmelzprismen selbst sehen jedoch relativ strukturlos aus.

Die nach Methode 2 behandelten (Abbn. 7.2.2.2.2-4 bis 7.2.2.2.2-7) Präparate zeigen ebenfalls einen deutlichen Riß entlang der

Schmelz/Dentin-Grenze (Abb. 7.2.2.2.2-4). In der Sägefläche des geätzten Schmelzes ist der Verlauf der Prismen gut zu sehen (Abb. 7.2.2.2.2-4); die Schmelzprismen selbst zeigen eine deutliche Struktur; einzelne Hydroxylapatitkristallite sind zu sehen (Abb. 7.2.2.2.2-5). Auch die Oberfläche des geätzten Dentins ist nicht mehr strukturlos (Abbn. 7.2.2.2.2-6 und 7.2.2.2.2-7), sondern sieht recht locker aus. Allerdings fällt auf, daß der Inhalt der geöffneten Dentintubuli zusammengeballt ist; an den Innenwänden der Tubuli des geätzten Dentins sind Faserstrukturen erkennbar (Abb. 7.2.2.2.2-7).

Die nach Methode 3 entwässerten und getrockneten Präparate weisen sowohl im ungeätzten (Abb. 7.2.2.2.2-8 bis 7.2.2.2.2-9) als auch im geätzten (Abbn. 7.2.2.2.2-10 bis 7.2.2.2.2-12) Bereich keinen bzw. nur einen extrem schmalen Riß entlang der Schmelz-/Dentin-Grenze auf. Selbst im ungeätzten Teil macht das Dentin einen strukturierteren Eindruck. Im geätzten Teil ist deutlich die faserige Struktur des Dentin zu erkennen. Die Faserstruktur des Dentins kommt auch besonders gut in Abb. 4.3.2.1-3 zum Ausdruck; das hier abgebildete Präparat ist nach der gleichen Methode entwässert und getrocknet worden. Auch die Strukturen im geätzten Schmelz sind unverkennbar (Abbn. 7.2.2.2.2-10 und 7.2.2.2.2-11). Ebenso fällt auf, daß der Inhalt der Tubuli in der geätzten Sägefläche des Dentins nicht mehr bzw. kaum noch zusammengeballt ist; es wird deutlich, daß der Inhalt der Tubuli eine lockere Faserstruktur besitzt (Abb. 7.2.2.2.2-12).

Die nach Methode 4 entwässerten und getrockneten Präparate zeigen ebenso wie die nach Methode 3 behandelten keinen bzw. nur einen extrem schmalen Riß entlang der Schmelz-/Dentin-Grenze (Abbn.

7.2.2.2.2-13 und 7.2.2.2.2-14). Die feinen Strukturen von geätztem Dentin und Schmelz (Abb. 7.2.2.2.2-14 und 7.2.2.2.2-15) sind sehr gut sichtbar. Auch im ungeätzten Teil des Dentin bleibt der lockere Kollagenfaserinhalt der Tubuli sehr schön erhalten (Abb. 4.3.2.1-1).

Die genaue Auswertung der Ergebnisse führt zu folgender Schlußfolgerung:

Die Methode 1 liefert die schlechtesten Ergebnisse; die Methode 2 liefert bereits etwas bessere. Bei den Methoden 3 und 4 können die Entwässerungs- und Trocknungsartefakte nahezu ausgeschaltet werden. Nach den vorliegenden Erkenntnissen werden diese beiden Methoden als nahezu gleichwertig eingestuft. Da die Methode 3 schneller und einfacher als Methode 4 ist, wurde sie als Methode der Wahl für alle die in der vorliegenden Arbeit im Rasterelektronenmikroskop untersuchten Präparate eingesetzt.

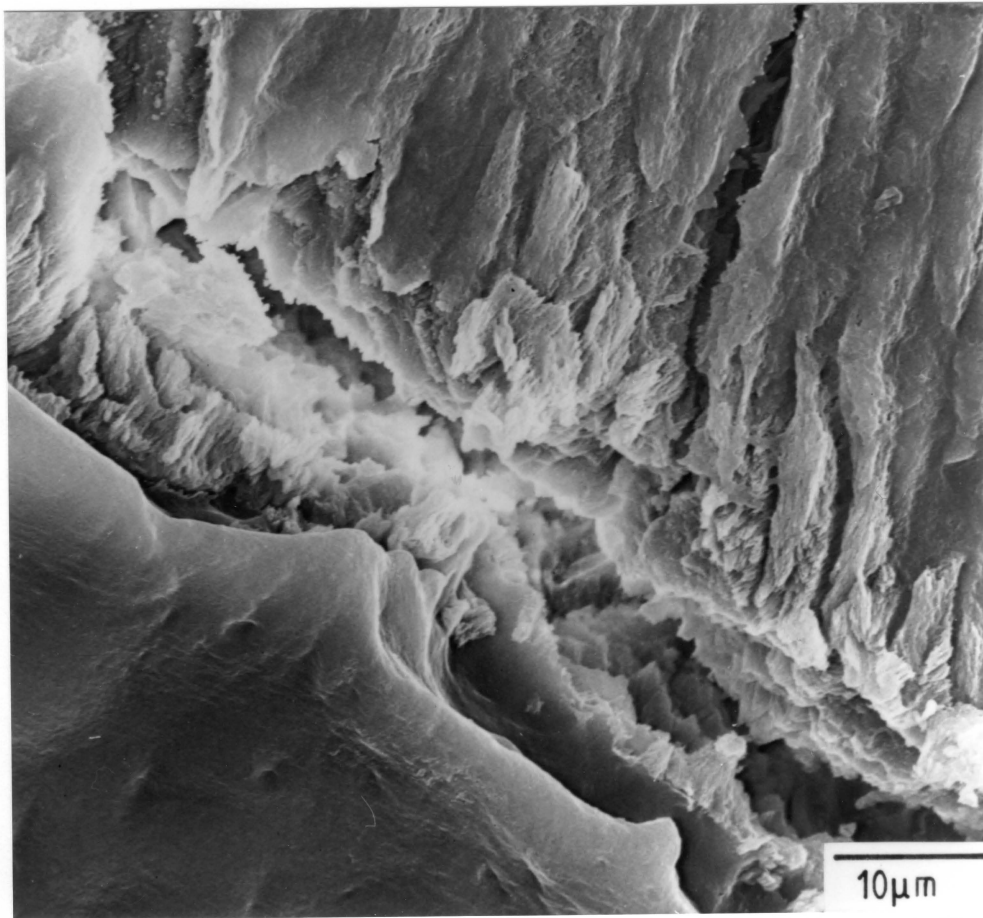


Abb. 7.2.2.2.2-1: Sägefläche parallel zum Verlauf der Schmelzprismen entlang der Dentin-/Schmelzgrenze, 3 Minuten geätzt mit 35 % iger H_3PO_4 . Vergrößerung 2000 fach. Präparat wurde 72 h lang im Wasserstrahlpumpenvakuum über Silicagel und anschließend 72 h lang über P_2O_5 getrocknet.

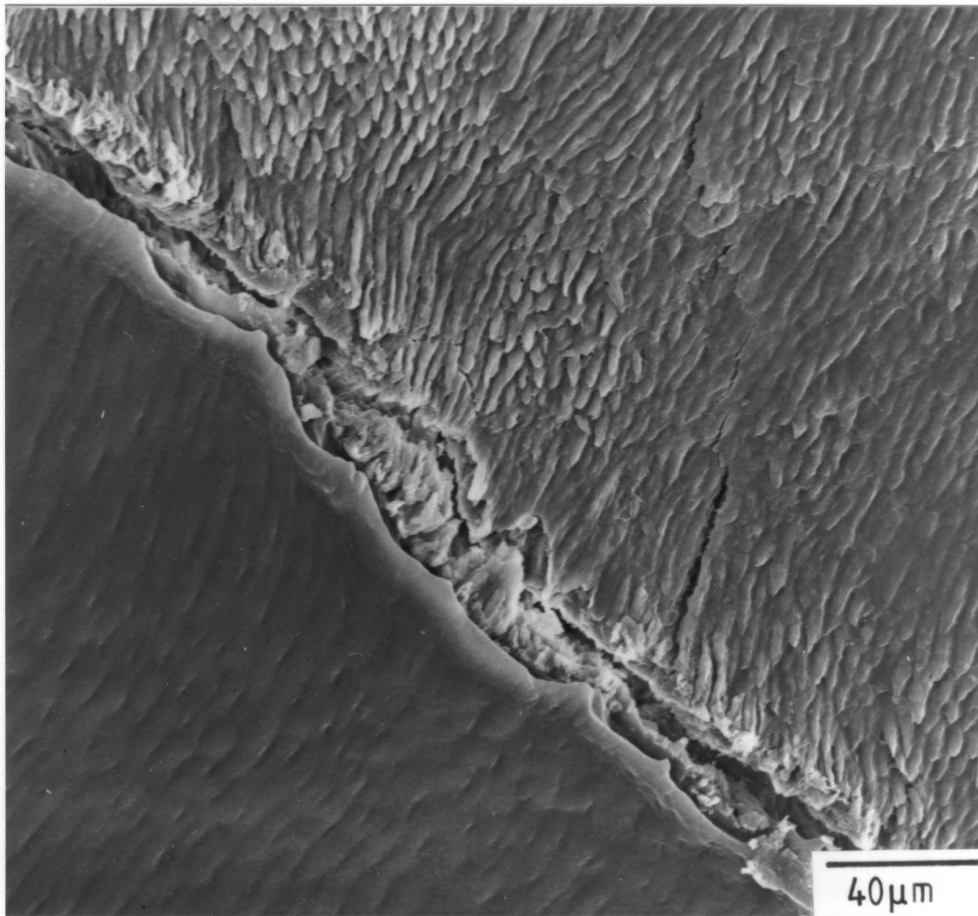


Abb. 7.2.2.2.2-2: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.2.2.2.2-1, jedoch Vergrößerung 500 fach.

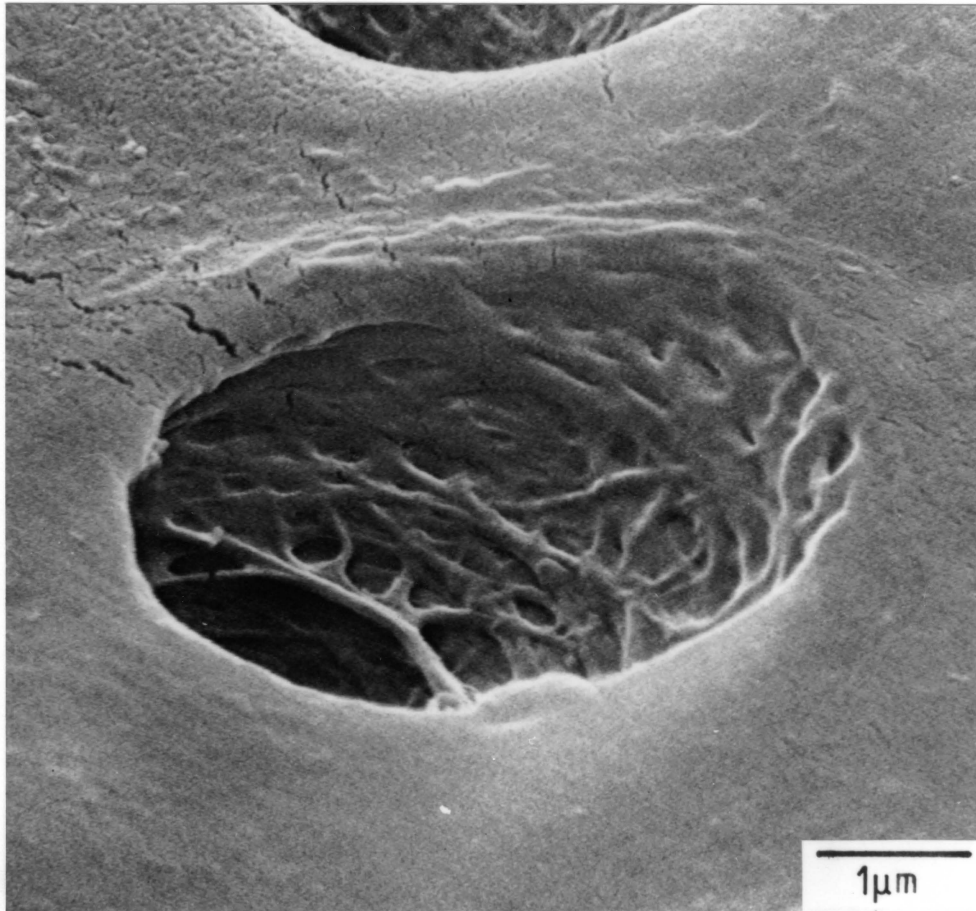


Abb. 7.2.2.2.2-3: Sägefläche durch das Dentin senkrecht zum Verlauf der Dentintubuli, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 20000 fach. Präparat wurde 72 h lang im Wasserstrahlpumpenvakuum über Silicagel und anschließend 72 h lang über P_2O_5 getrocknet.

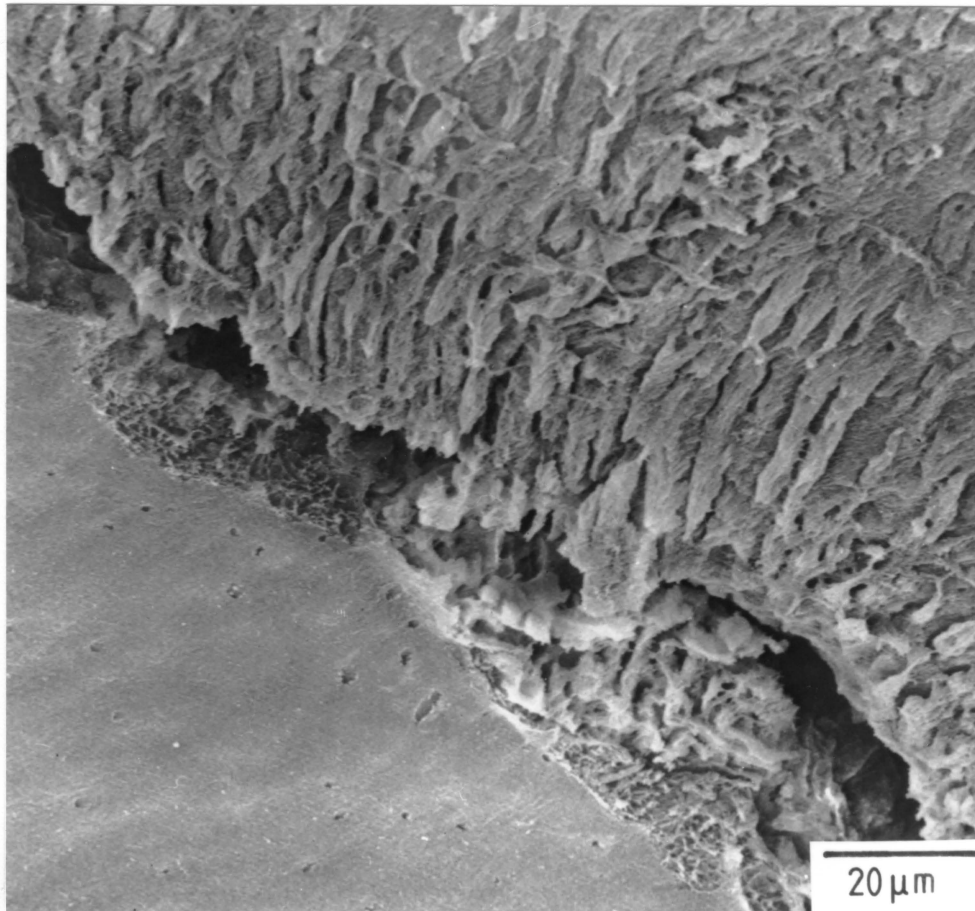


Abb. 7.2.2.2.2-4: Sägefläche parallel zum Verlauf der Schmelzprismen entlang der Dentin-/Schmelzgrenze, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 1000 fach. Präparat wurde über die aufsteigende Ethanolreihe je 24 h in 70, 80, 96 und je 3 mal in 100 %iger wäßriger Ethanolllösung bzw. absolutem Ethanol entwässert. Dann wurde 2 Stunden lang im Wasserstrahlpumpenvakuum getrocknet.

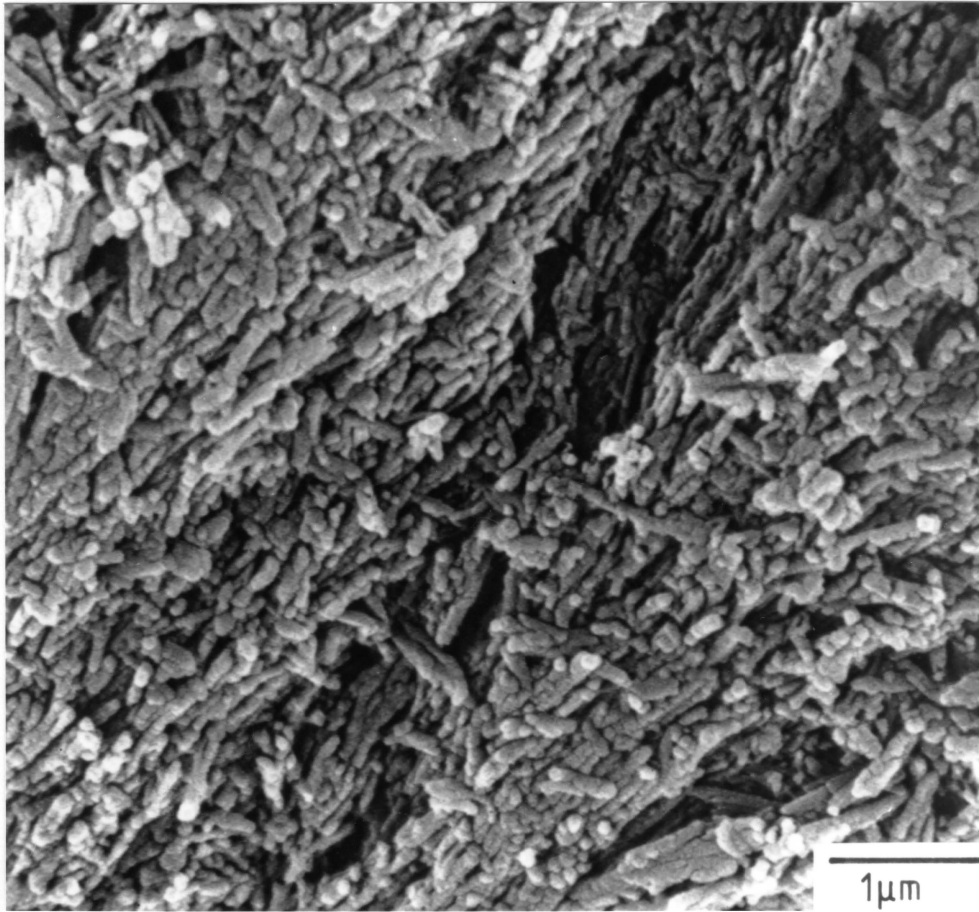


Abb. 7.2.2.2.2-5: Sägefläche durch den Zahnschmelz, parallel zum Verlauf der Prismen, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 20000 fach. Präparat wurde über die aufsteigende Ethanolreihe je 24 h in 70, 80, 96 und je 3 mal in 100 %iger wäßriger Ethanolllösung bzw. absolutem Ethanol entwässert. Dann wurde 2 h lang im Wasserstrahlpumpenvakuum getrocknet.

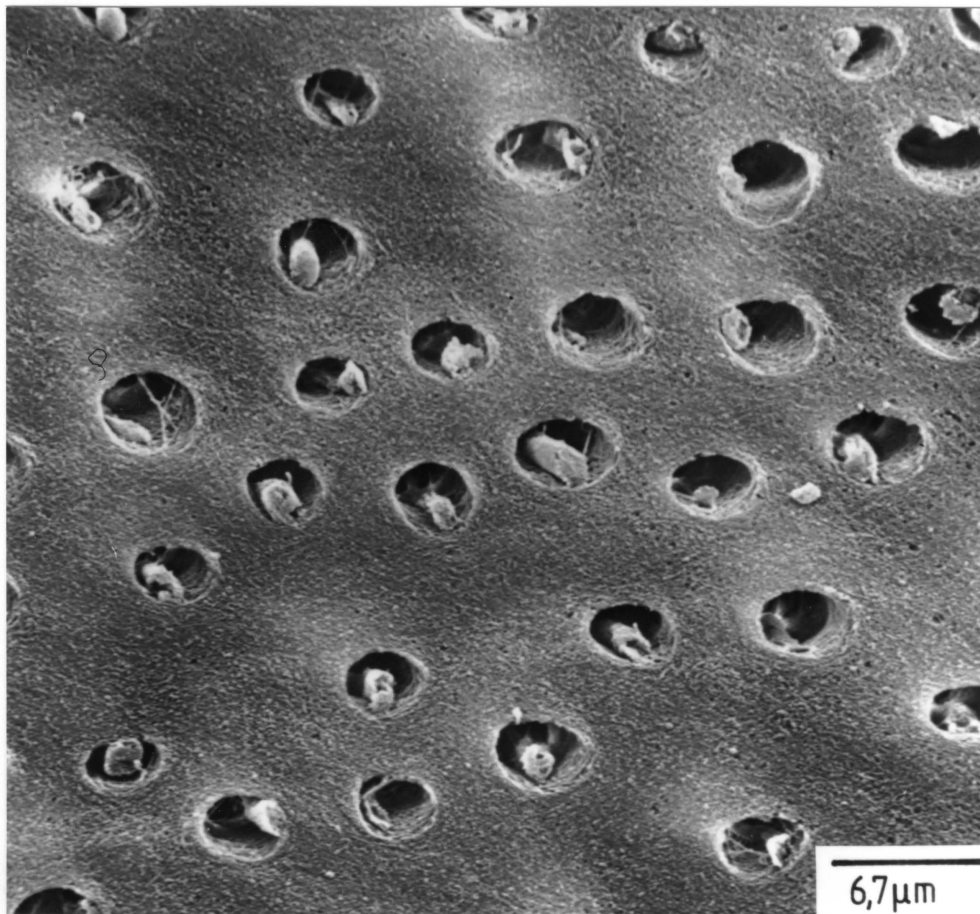


Abb. 7.2.2.2.2-6: Sägefläche durch das Dentin senkrecht zum Verlauf der Tubuli, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 3000 fach. Präparat wurde über die aufsteigende Ethanolreihe je 24 h in 70, 80, 96 und je 3 mal in 100 %iger wäßriger Ethanollösung bzw. absolutem Ethanol entwässert. Dann wurde 2 h lang im Wasserstrahl-pumpenvakuum getrocknet.

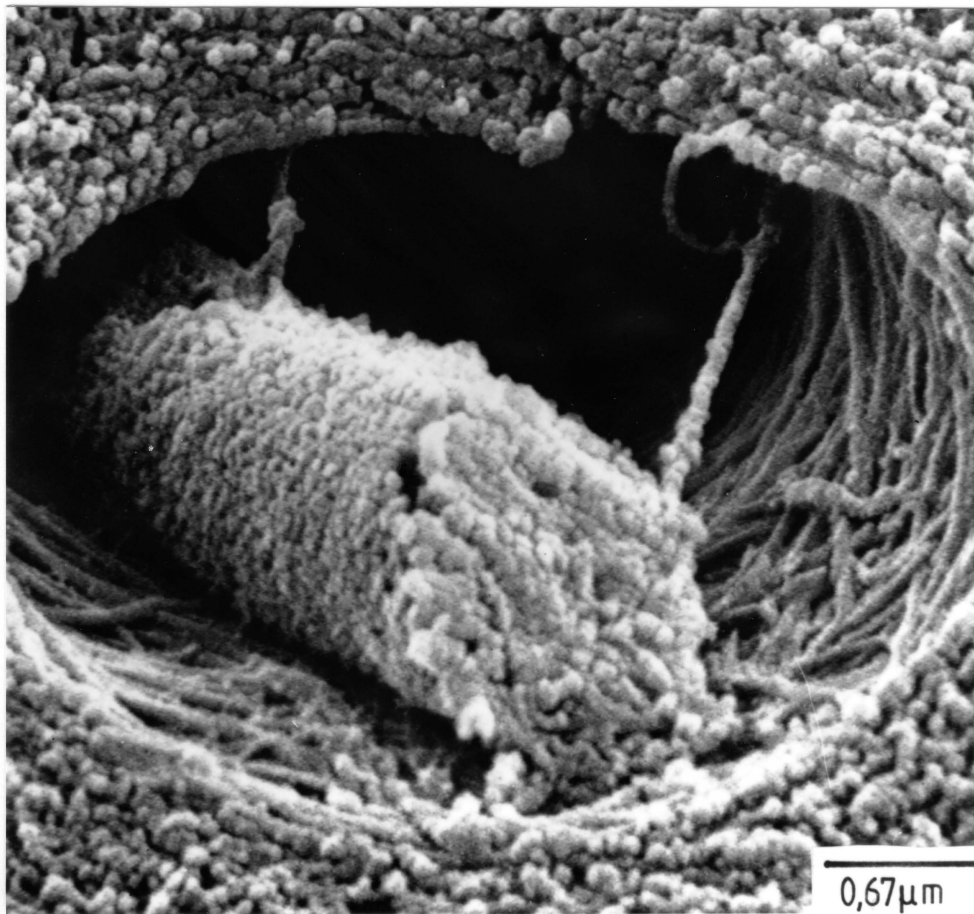


Abb. 7.2.2.2.2-7: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.2.2.2.2-6, jedoch Vergrößerung 30000 fach.

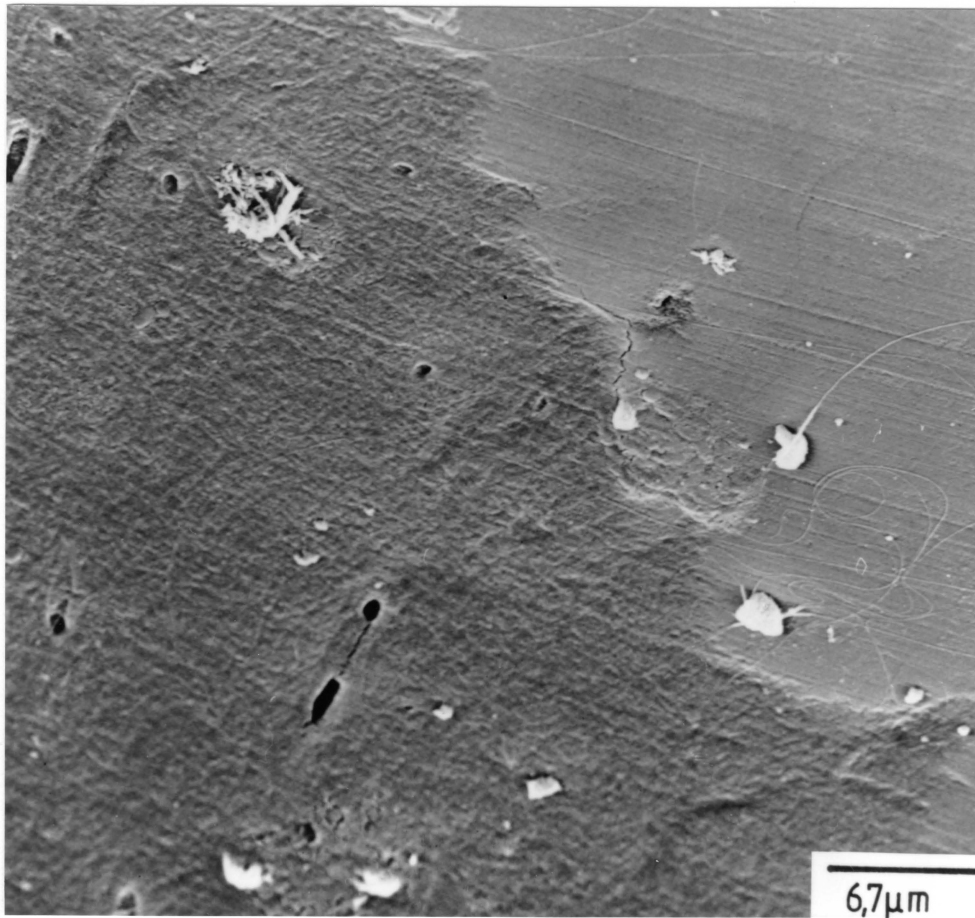


Abb. 7.2.2.2.2-8: Sägefläche vertikal durch den Zahn entlang der Dentin-/Schmelzgrenze, ungeätzt. Vergrößerung 3000 fach. Präparat wurde zunächst über die aufsteigende Ethanolreihe (je 24 h in 70, 80, 96 und je 3 mal in 100 %iger wäßriger Ethanollösung bzw. absolutem Ethanol) entwässert. Dann wurde das Ethanol stufenweise durch Aceton ersetzt. Dies geschah durch je 24 h Lagern in 80, 96 und je 3 mal in 100 %iger ethanolischer Acetonlösung bzw. absolutem Aceton. Dann wurde 2 h lang im Wasserstrahlpumpenvakuum getrocknet.

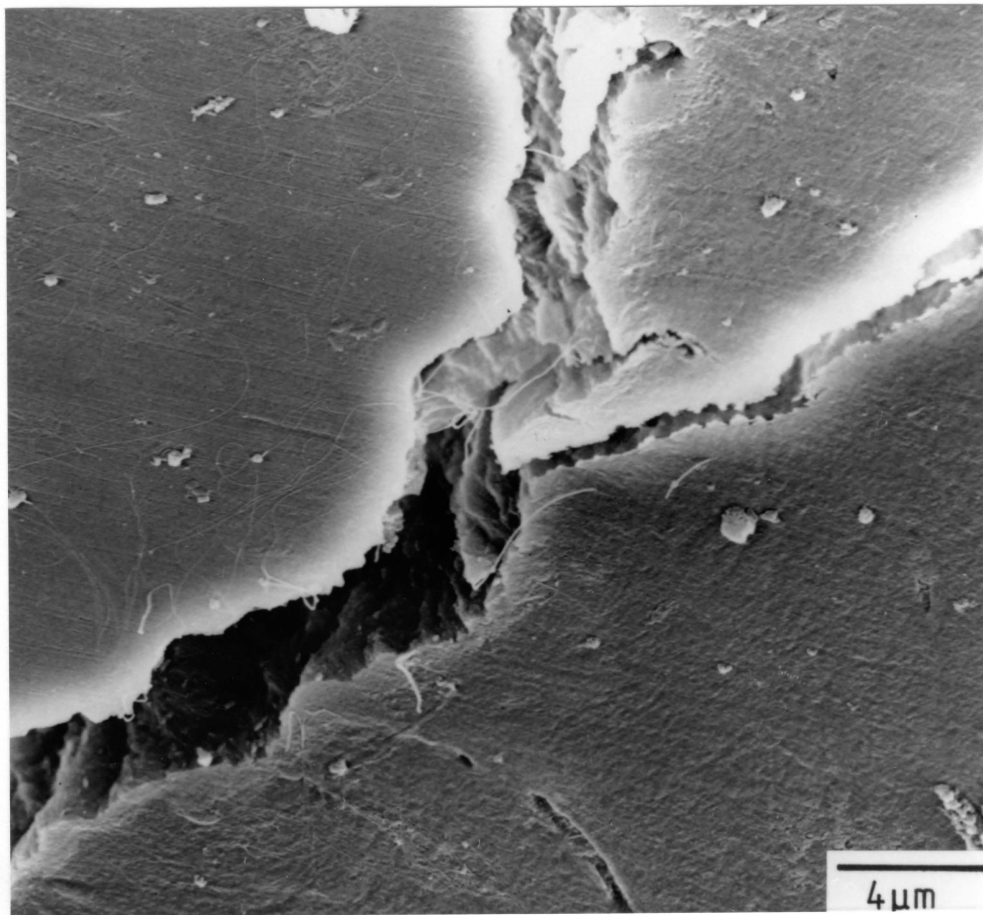


Abb. 7.2.2.2.2-9: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.2.2.2.2-8. Vergrößerung 5000 fach. Hier wird jedoch eine Stelle gezeigt, an der es bedingt durch die immer noch vorhandenen geringen Schrumpfungskräfte, die beim Entwässerungsvorgang auftreten, zu einem Riß entlang der Dentin-/Schmelzgrenze kommt. Dieser ist aber nur etwa 3 μm breit und nur in einem sehr kleinen Bereich vorhanden.

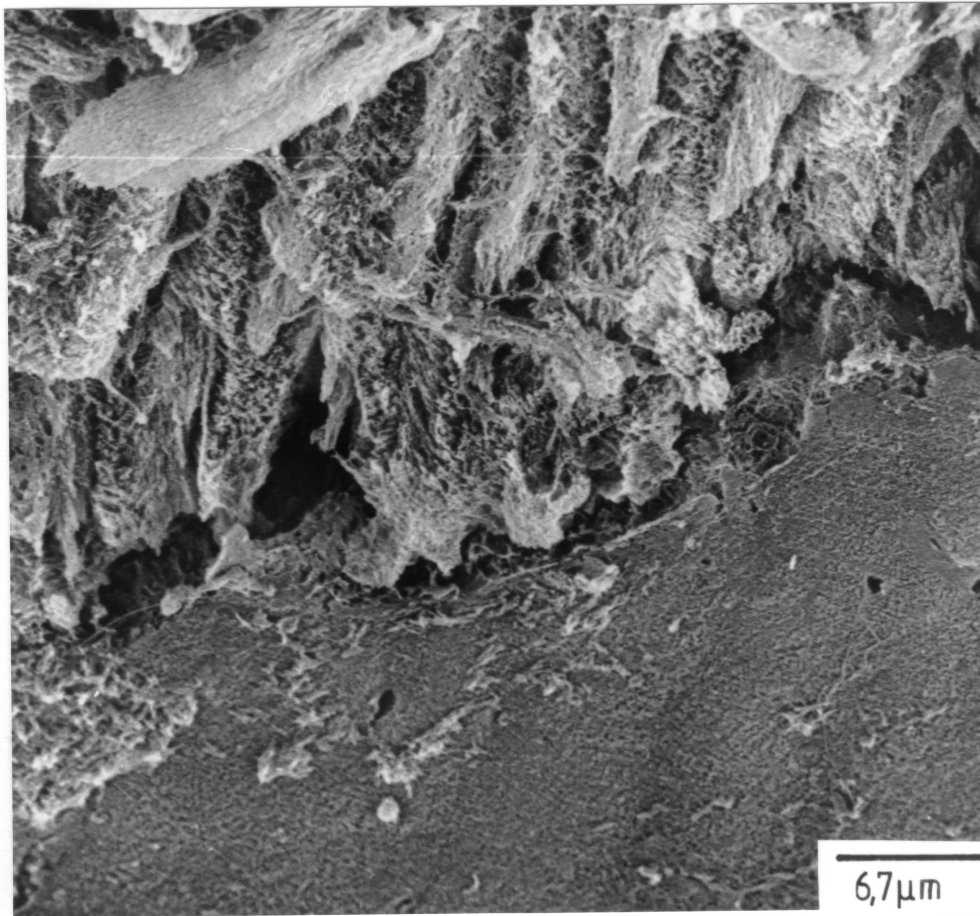


Abb. 7.2.2.2.2-10: Sägefläche vertikal durch den Zahn entlang der Dentin-/Schmelzgrenze, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 3000 fach. Präparat wurde zunächst über die aufsteigende Ethanolreihe (je 24 h in 70, 80, 96 und je 3 mal in 100 %iger wäßriger Ethanollösung bzw. absolutem Ethanol) entwässert. Dann wurde das Ethanol stufenweise durch Aceton ersetzt. Dies geschah durch je 24 h Lagern in 80, 96 und je 3 mal in 100 %iger ethanolischer Acetonlösung bzw. absolutem Aceton. Dann wurde 2 h lang im Wasserstrahlpumpenvakuum getrocknet.

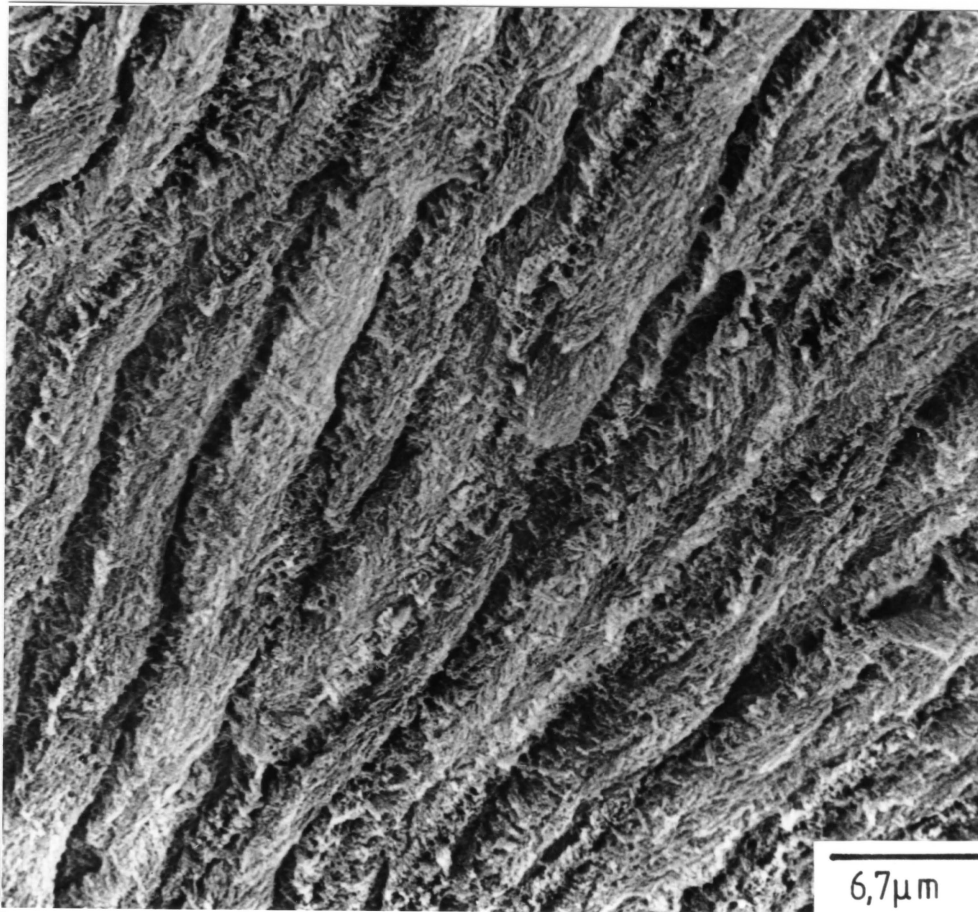


Abb. 7.2.2.2.2-11: Sägefläche durch den Zahnschmelz parallel zum Verlauf der Prismen, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 3000 fach. Präparat wurde zunächst über die aufsteigende Ethanolreihe (je 24 h in 70, 80, 96 und je 3 mal in 100 %iger wäßriger Ethanolllösung bzw. absolutem Ethanol) entwässert. Dann wurde das Ethanol stufenweise durch Aceton ersetzt. Dies geschah durch je 24 h Lagern in 80, 96 und je 3 mal in 100 %iger ethanolischer Acetonlösung bzw. absolutem Aceton. Dann wurde 2 h lang im Wasserstrahl-pumpenvakuum getrocknet.

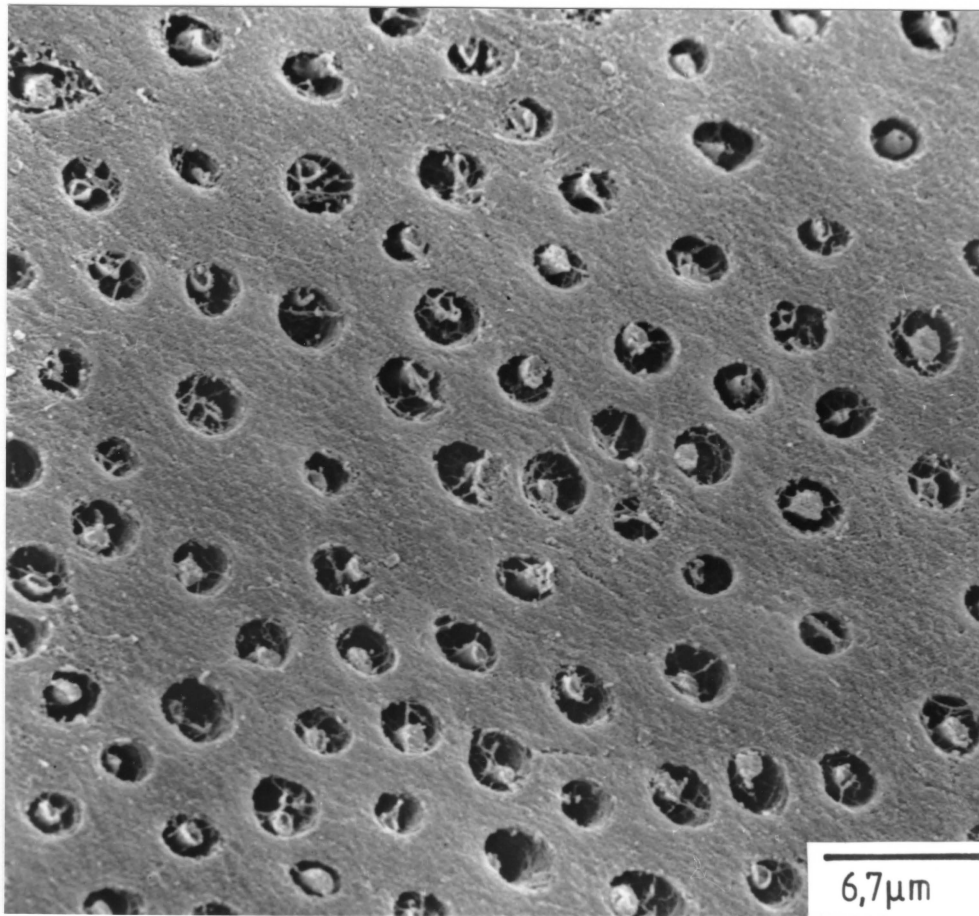


Abb. 7.2.2.2.2-12: Sägefläche durch das Dentin senkrecht zum Verlauf der Tubuli, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 3000 fach. Präparat wurde zunächst über die aufsteigende Ethanolreihe (je 24 h in 70, 80, 96 und je 3 mal in 100 %iger wäßriger Ethanol­lösung bzw. absolutem Ethanol) entwässert. Dann wurde das Ethanol stufenweise durch Aceton ersetzt. Dies geschah durch je 24 h Lagern in 80, 96 und je 3 mal in 100 %iger ethanolischer Aceton­lösung bzw. absolutem Aceton. Dann wurde 2 h lang im Wasserstrahl­pumpenvakuum getrocknet.

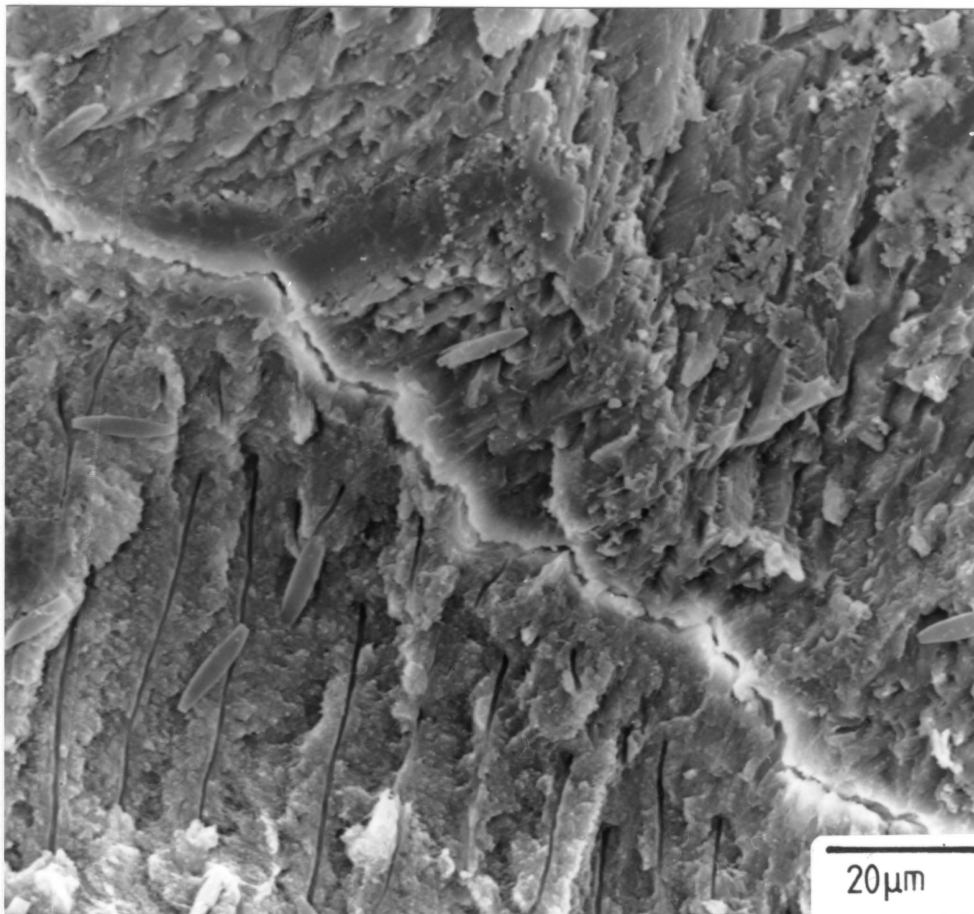


Abb. 7.2.2.2.2-13: Bruchgefüge vertikal durch den Zahn entlang der Dentin-/Schmelzgrenze. Vergrößerung 1000 fach. Präparat wurde zunächst in der aufsteigenden Ethanolreihe und anschließend in der aufsteigenden Acetonreihe entwässert. Dann wurde die kritische Punkt Trocknung unter Anwendung von CO_2 durchgeführt. Die Verdampfung des CO_2 geschah sehr langsam über einen Zeitraum von 4 h.

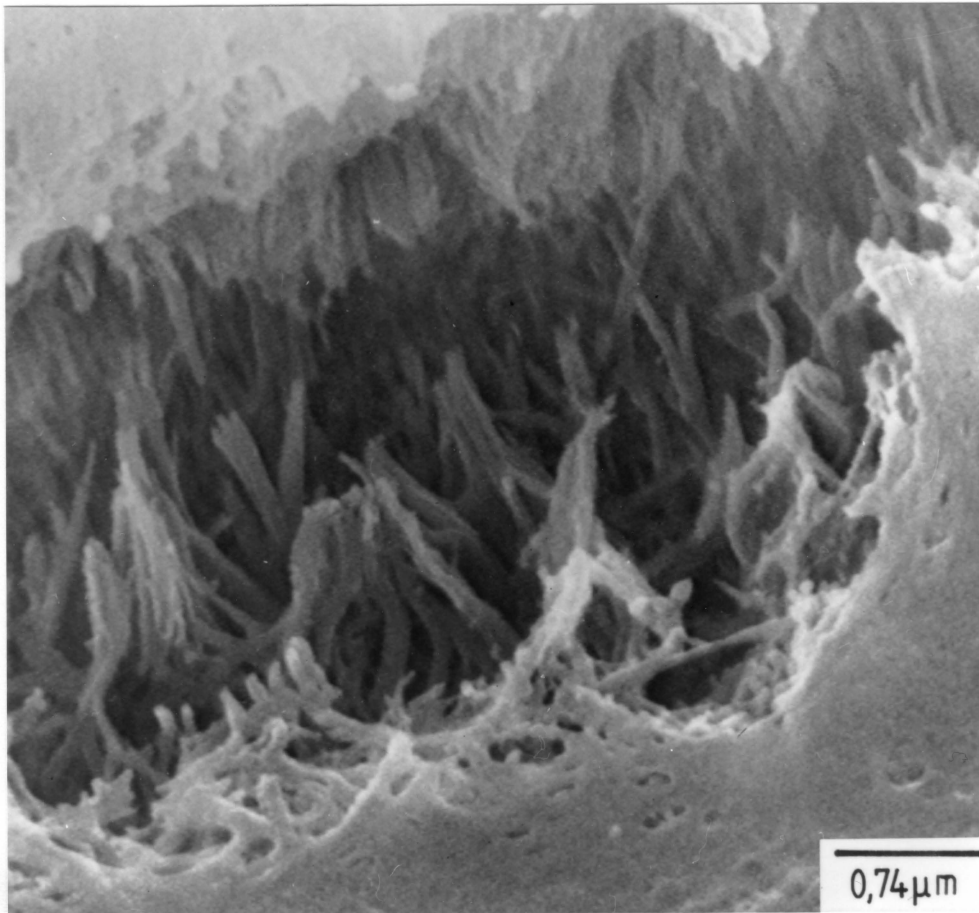


Abb. 7.2.2.2.2-14: Sägefläche vertikal durch den Zahn entlang der Dentin-/Schmelzgrenze, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 27000 fach. Entwässern und Trocknen wie in Abb. 7.2.2.2.2-13 beschrieben. Sehr schön sind die einzelnen aufgerichteten Kollagenfasern in einem schmalen Riß entlang der Dentin-/Schmelzgrenze zu sehen. Die einzelnen Fäserchen sind nicht, wie bei schlechter Entwässerung und Trocknung, miteinander verklebt.

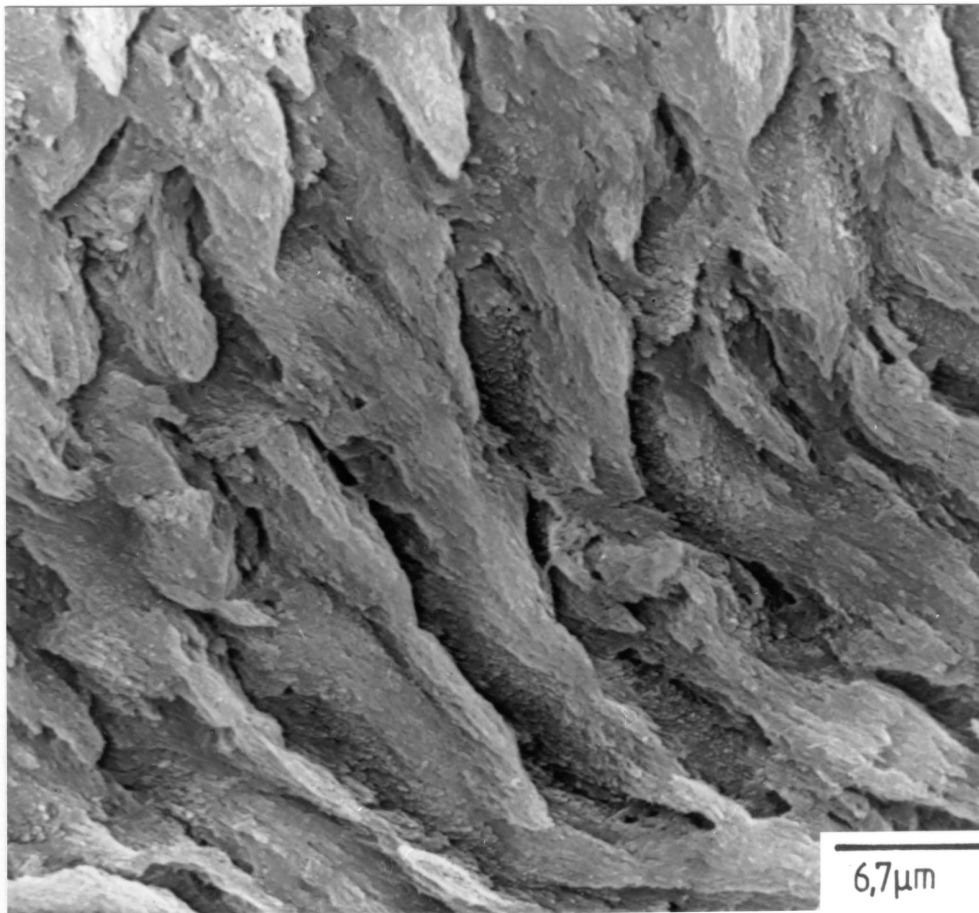


Abb. 7.2.2.2.2-15: Sägefläche durch den Zahnschmelz parallel zum Verlauf der Prismen, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 3000 fach. Entwässern und Trocknen wie in Abb. 7.2.2.2.2-13.

7.3 Konditionierung des Zahnschmelzes

Die Untersuchung der Wirkung von Konditionierungsmitteln auf den Zahnschmelz nimmt einen breiten Raum in der zahnmedizinischen Forschung ein. Der Grund hierfür liegt darin, daß sich drei zahnärztliche Forschungsrichtungen in diesem besonderen Punkt treffen; es sind dies die

- Morphologie
- Kariesforschung
- adhäsive Restauration (Klebung zum Zahnschmelz).

Erste lichtoptische Untersuchungen von Morphologen und Kariesforschern [17, 20, 30, 33] hinsichtlich der Strukturen und Entstehung von gesundem und kariösem Schmelz konnten mit Verbreitung des Elektronen- und Rasterelektronenmikroskopes in den 50er Jahren wesentlich ergänzt und verfeinert werden [34, 40, 55, 73].

Da Zahnschmelz, als Hydroxylapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$), eine gute Säurelöslichkeit besitzt, lag es nahe, zur Untersuchung der Schmelzstrukturen diese mittels Säuren freizulegen [37, 45, 26, 38, 96].

Die Erkenntnis, daß Karies ein Demineralisationsvorgang im Zahnschmelz ist, hat zu einer Vielzahl von Arbeiten geführt, die sich mit dem Verhalten des Schmelzes gegenüber kariogenen Noxen beschäftigen [5, 32, 35, 36, 49, 51, 68, 92, 97 - 99]. Einen breiten Raum haben auch Forschungen zur in-vitro-Erzeugung von Karies eingenommen [8, 28, 32, 67, 97 - 99, 102].

Die Entwicklung der Kunststoff-Füllungsmaterialien (siehe Abschnitt 2.4.2) und der Wunsch nach einer Bindung zwischen diesen und dem

Zahnschmelz führte zu einer weiteren sehr expansiven Erforschung des Einflusses von Säuren und Komplexbildnern auf den Schmelz. Wie bereits in Abschnitt 4.3.1.2 dargestellt worden ist, wurden hiermit die Grundlagen zu einer neuen Form der Füllungstherapie, der sogenannten Säure-Ätz-Technik oder adhäsiven Restauration, gelegt [15, 16, 22, 25, 61, 62, 65, 71, 78 - 80, 84, 85, 87, 89, 94, 106, 111, 112].

Die Tabelle 7.3-1 zeigt in der Übersicht aller aufgefundenen Arbeiten zum Thema der Konditionierung des Zahnschmelzes mit Säuren und Komplexbildnern.

Der hier dargestellte Sachverhalt macht deutlich, welche Bedeutung die Frage der Konditionierung des Zahnschmelzes unter vielen verschiedenen Aspekten hat. Auch wir sind dieser Problematik im folgenden nachgegangen und konnten die vorliegenden Erkenntnisse durch eine Reihe neuer Ergebnisse ergänzen. Die Zielrichtung unserer Arbeit ist jedoch der Verbund Kunststoff/Zahnschmelz.

Tab. 7.3-1: Untersuchungen über Einflüsse von Konditionierungsmitteln auf den Zahnschmelz.

Mineralsäuren	Organische Säuren	Komplexbildner
Phosphorsäure 1, 15, 16, 18, 22, 25-27, 29, 31, 35, 38, 42, 45, 50, 51, 58-62, 65, 71, 72, 77-80, 84-89, 94, 96, 101, 106, 112	Ameisensäure 31, 37, 75, 107	EDTA 1, 39, 42, 47, 48, 63, 67, 68, 72, 75, 82, 100, 109
Salzsäure 31, 47, 72, 75, 93, 100	Milchsäure 32, 36, 47, 72, 75, 96-99	
Schwefelsäure 93	Phthalsäure 67, 68	
	Zitronensäure 22, 31, 86, 89	
	Brenztraubensäure 1, 89	
	Essigsäure 67, 69, 111	
	Polyacrylsäure 2, 42, 76, 108	

7.3.1 Konditionierung mit Säuren

Die am häufigsten untersuchten Konditionierungsmittel für den Zahnschmelz sind mineralische und organische Säuren (siehe Tabelle 7,3-1).

In der nachfolgenden Untersuchung sind zur Konditionierung folgende Säuren zum Einsatz gekommen:

35 %ige H_3PO_4 (Firma Merck)

10 %ige Polyacrylsäure, pH 2 (Degapas 8105S, Firma Degussa)

Das Ausmaß der Zerstörung des Schmelzes sowie das Aussehen der erzeugten neuen Strukturen hängen sowohl von Art, Konzentration und pH-Wert des jeweiligen Konditionierungsmittels als auch von dessen Einwirkdauer ab [1, 22, 31, 38, 47, 67, 96]. In der Regel führt die Einwirkung von Säuren zu einer Zerstörung der natürlichen Struktur des Oberflächenschmelzes sowie zur Freilegung der Prismenstruktur des Schmelzes an den durch Sägen erzeugten Flächen. Dies ist eine Folge der Auflösung des Hydroxylapatites. Diese Zerstörung geschieht bekannterweise nicht flächenhaft, sondern entlang bestimmter Vorzugsrichtungen, so daß es zum Entstehen charakteristischer Konditionierungsmuster kommt.

Hinsichtlich des Einflusses der Einwirkdauer auf die Konditionierungsmuster ist festzustellen, daß im Falle einer einmal erreichten Rauhtiefe diese bei einer Verlängerung der Einwirkdauer nicht weiter zunimmt, sondern nur noch ein schichtweises Abtragen stattfindet [106]. Dieses Phänomen kommt gut bei einem Vergleich der Abbildungen 4.3.1.1-5 und 7.3.1.1-9 zum Ausdruck, welche deutlich ma-

chen, daß eine Verlängerung der Behandlungszeit von 3 auf 30 Minuten durchaus kein ausgeprägteres Konditionierungsmuster zur Folge hat. Für schwächere Behandlungsmittel wie beispielsweise Polyacrylsäure gilt sicher das Gleiche, obwohl hier das Erreichen der maximalen Rauhtiefe erst nach sehr viel längerer Zeit erfolgen wird.

Wie bereits erwähnt, verursacht die Einwirkung von Säuren auf die Schmelzoberfläche Zerstörungen, die zu charakteristischen Ätzmustern führen. In wesentlichen werden drei unterschiedliche Typen beobachtet:

Typ 1: Ätzmuster mit bevorzugter Lösung der Prismenkerne (Hufeisen-, Honigwaben-, Schlüssellochmuster), Abbildungen 4.3.1.2-1 und 7.3.1-1.

Typ 2: Ätzmuster mit bevorzugter Lösung der Prismenperipherie (Schmelzzapfen-, Fasermuster), Abbildungen 7.3.1-2 und 7.3.1-3.

Typ 3: Ätzmuster ohne Zusammenhang zur Morphologie.

Ist früher versucht worden, Ätzmuster des Typs 1 ausschließlich einem Säureangriff und solche des Typs 2 einer Behandlung mit dem Komplexbildner EDTA zuzuordnen [39, 47, 68, 75], so wird heute i. a. davon ausgegangen, daß bei der Säureätzung alle drei Formen nebeneinander auftreten können [1, 45, 86, 96, 106], wobei das Überwiegen einer Form durchaus möglich ist. Es konnte klar gezeigt werden, daß die erhaltenen Ätzmuster vom Ort der Ätzung abhängen, d. h., daß der unterschiedliche Verlauf der Schmelzprismen sowie die Anordnung der Hydroxylapatitkristalle an jeder Stelle der Schmelzoberfläche hierfür verantwortlich sind [27, 45, 75, 86, 106]. Ein

Zusammenhang zwischen Ätzmuster und Prismenverlauf kann in der Weise formuliert werden, daß ein Säureangriff parallel zum Prismenverlauf ein Ätzmuster des Typs 1, ein senkrechter eines des Typs 2 hervorruft [92, 93, 107]. In jedem Fall liegt auch eine bevorzugte Löslichkeit in Richtung der c-Achse der Hydroxylapatitkristalle vor, aus denen die Prismen aufgebaut sind [93]. Ebenso ist entlang der Perikymatien ein bevorzugter Säureangriff zu beobachten, wie es Abbildung 7.3.1-4 zeigt [86].

Der prismenlose Schmelz (Abschnitt 4.3.1.1, Abb. 4.3.1.1-4), der meist im mittleren bis zervikalen Bereich des Zahnes anzutreffen ist, hat eine höhere Säureresistenz als der in Prismen angeordnete. In diesem Bereich können keine regelmäßigen Ätzmuster erzeugt werden, was jedoch nach Abtragen dieser Schicht wieder möglich ist [75].

Auch fluoridierter Schmelz ist weniger gut säurelöslich, und es werden hier in der Regel keine so ausgeprägten und gleichmäßigen Ätzmuster vorgefunden [51, 58].

Die Ätzung der Schnittflächen des Schmelzes legt den Verlauf der Prismen im Zahninnern frei (Abbn. 4.3.1.1-5 bis 4.3.1.1-7), welcher im ungeätzten Zustand nicht erkennbar ist (Abb. 4.3.1.1-2). Die Abbildungen 4.3.1.1-7 und 4.3.1.1-8 zeigen deutlich die Anordnungen der Kristallite in den Prismen sowie die Struktur einzelner Kristalle. Erwähnenswert ist hier noch die Tatsache, daß eine Verlängerung der Konditionierungszeit von 3 auf 30 Minuten durchaus kein ausgeprägteres Konditionierungsmuster zur Folge hat. Der Abtrag erfolgt dann vielmehr flächenhaft, ohne daß die Rauhtiefe dabei erhöht wird (Abb. 7.3.1-5).

Da die Mineralsäuren sehr starke Säuren sind, rufen sie bereits nach kurzer Ätzzeit deutliche Schmelzzerstörungen hervor, welche jedoch nur mit einem sehr weit fortgeschrittenen Stadium des kariösen Prozesses verglichen werden können [75]. In der Kariesforschung ist aber die initiale Entkalkung von größtem Interesse, so daß Modelle gesucht wurden, um artifizielle Läsionen zu erzeugen. Daher wurden die schwächeren organische Säuren, die prinzipiell die gleichen Ätzmuster – nur nach einem längeren Zeitraum – verursachen wie die starken Mineralsäuren, intensiv untersucht (siehe Tabelle 7.3-1). Hierbei haben sich die Milchsäure, die auch in der Plaque vorkommt, die Phthalsäure und die Essigsäure als günstigste Kariesauslöser erwiesen.

Im Rahmen der Untersuchungen der recht modernen Polyalkenoat-Zemente (Glasionomer-Zemente) sowie der sogenannten Prebond-Systeme [42] kommt auch der konditionierenden Wirkung der Polyacrylsäure auf den Zahnschmelz eine gewisse Bedeutung zu. In der Literatur sind uns hierzu nur wenige Hinweise begegnet (siehe Tabelle 7.3-1). Bei geringen Konzentrationen sollen mit der Polyacrylsäure ähnliche Ätzmuster erzeugt werden, wie mit allen anderen Säuren, bei höheren Konzentrationen dagegen andere [108]. Dies soll darauf zurückzuführen sein, daß bei niedrigeren Konzentrationen die Säureeigenschaften überwiegen, bei höheren hingegen eine verstärkte Bindung der Polyacrylsäureketten die demineralisierende Wirkung überkompensiert [108]; die Konzentrationen werden jedoch nicht näher genannt.

Wir sind diesem Phänomen nachgegangen und haben Schmelzoberflächen sowie Schnittflächen 3 und 60 Minuten lang mit der oben genannten Polyacrylsäure geätzt (Abbn. 7.3.1-6 bis 7.3.1-12). Bei der Ätzung

des Oberflächenschmelzes konnte kein regelmäßiges Ätzmuster festgestellt werden, obwohl bereits nach 3 Minuten ein deutlicher Demineralisationsvorgang zu beobachten ist (Abb. 7.3.1-6). Das Ätzbild nach 60 Minuten Einwirkdauer zeigt tiefe Löcher, aus deren Anordnung jedoch keine Vorzugsrichtung zu erkennen ist (Abbn. 7.3.1-7 und 7.3.1-8). Die 3-Minuten-Ätzung der Schnittflächen legt den Prismenverlauf noch nicht frei; eine deutliche Entkalkung ist jedoch festzustellen (Abb. 7.3.1-9). Das 60-Minuten-Ätzmuster (Abbn. 7.3.1-11 und 7.3.1-12) läßt den Prismenverlauf deutlich erkennen, obwohl es eindeutig anders aussieht als bei der Ätzung mit Mineralsäuren. Abbildung 7.3.1-12 zeigt, daß die Ätzung zwischen den Kristallen sehr stark in die Tiefe geht.

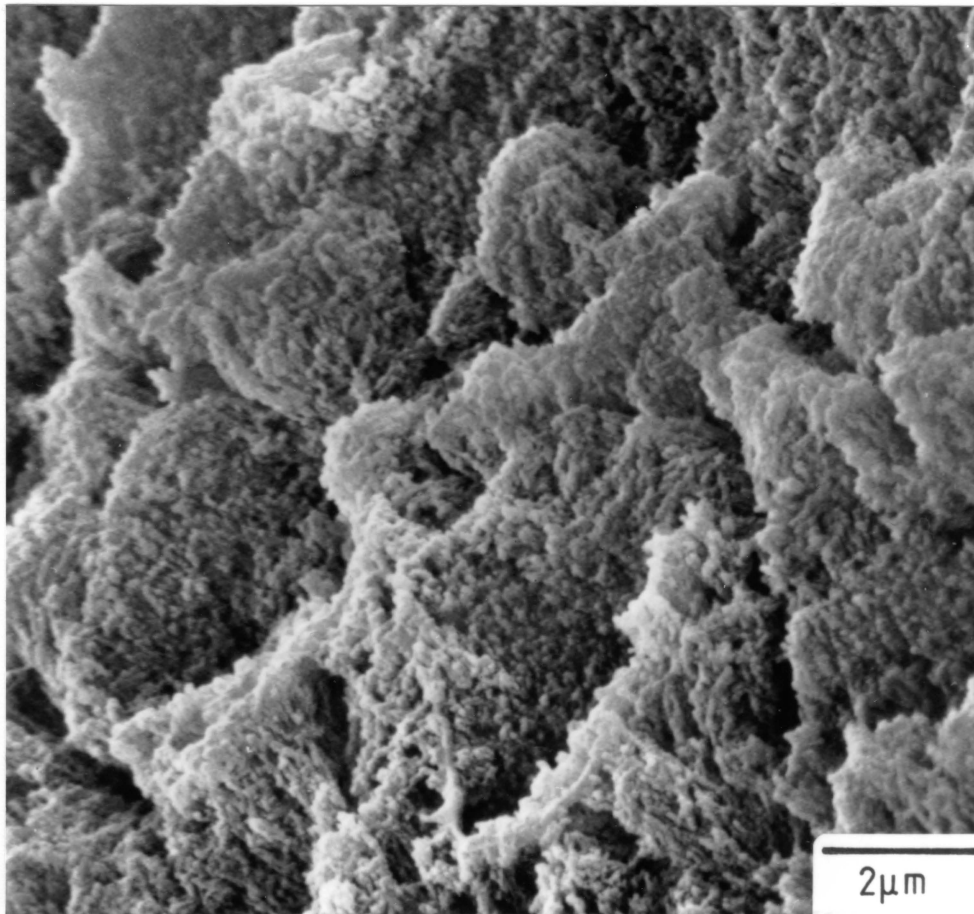


Abb. 7.3.1-3: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.3.1-3, jedoch Vergrößerung 10000 fach.

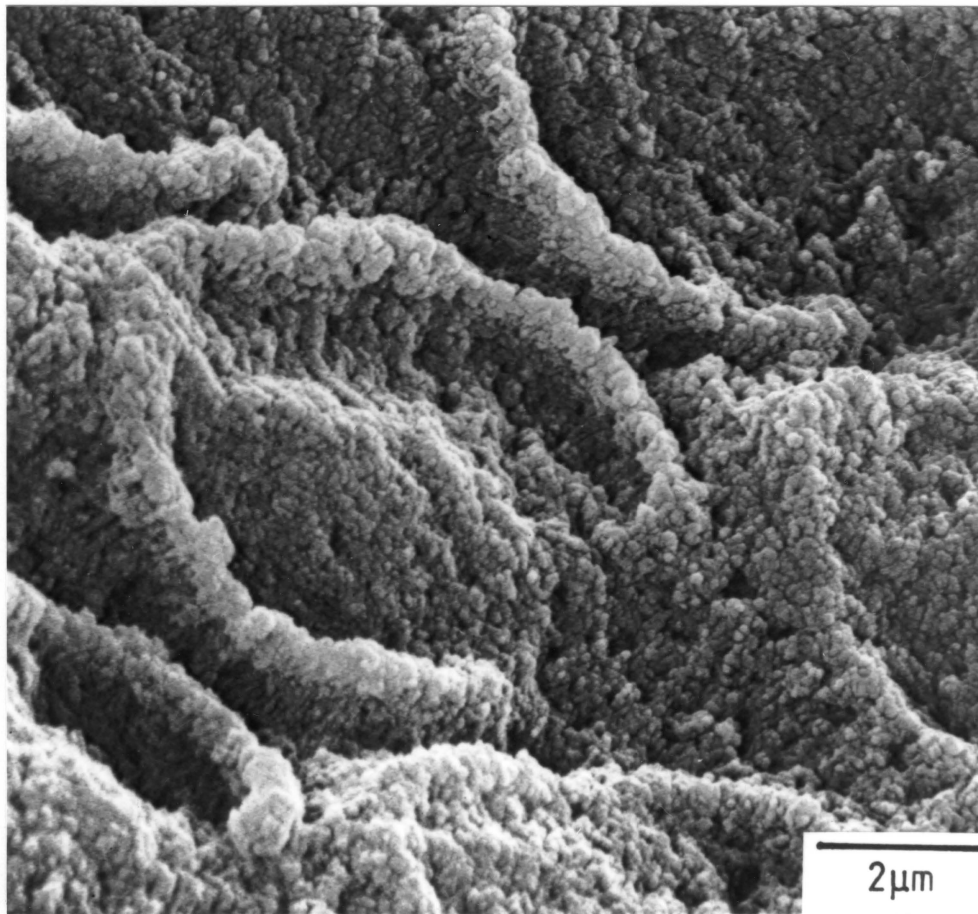


Abb. 7.3.1-1: Schmelzoberfläche, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 (Ätzmuster Typ 1). Vergrößerung 10000 fach. Hufeisenförmiges Ätzmuster gut erkennbar.

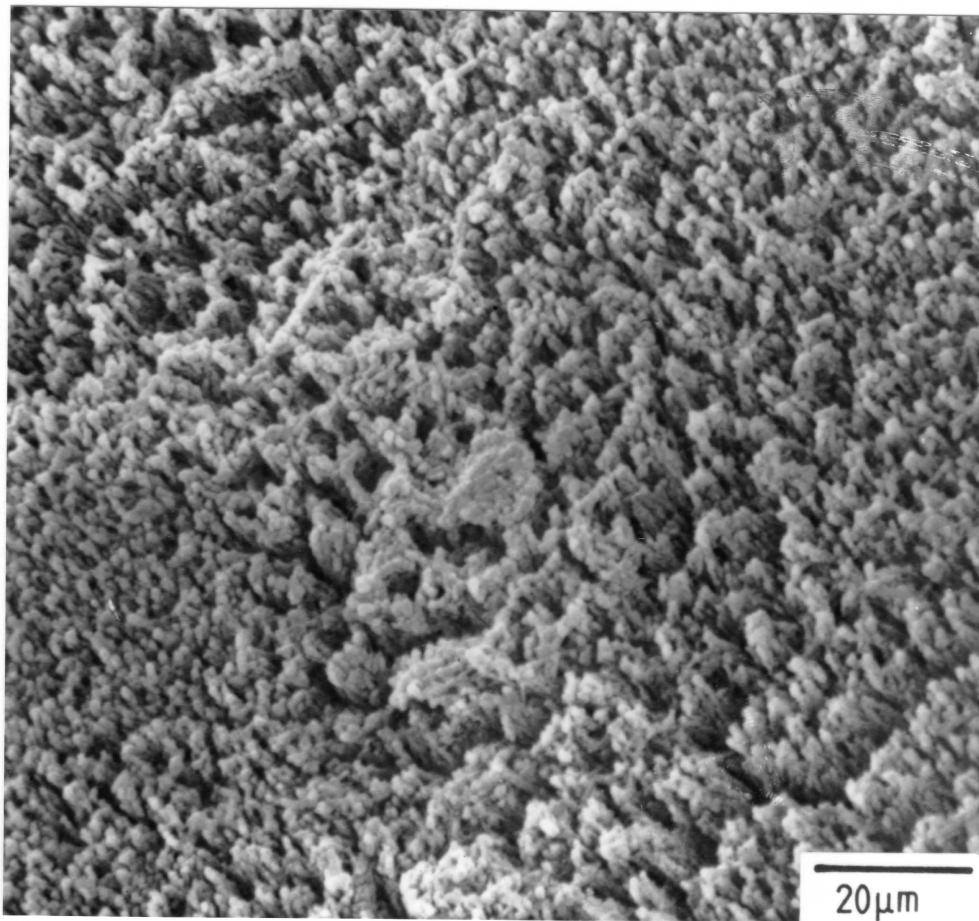


Abb. 7.3.1-2: Schmelzoberfläche, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 (Ätzmuster Typ 2). Vergrößerung 1000 fach. Deutlich sind hier die Schmelzzapfen zu erkennen.

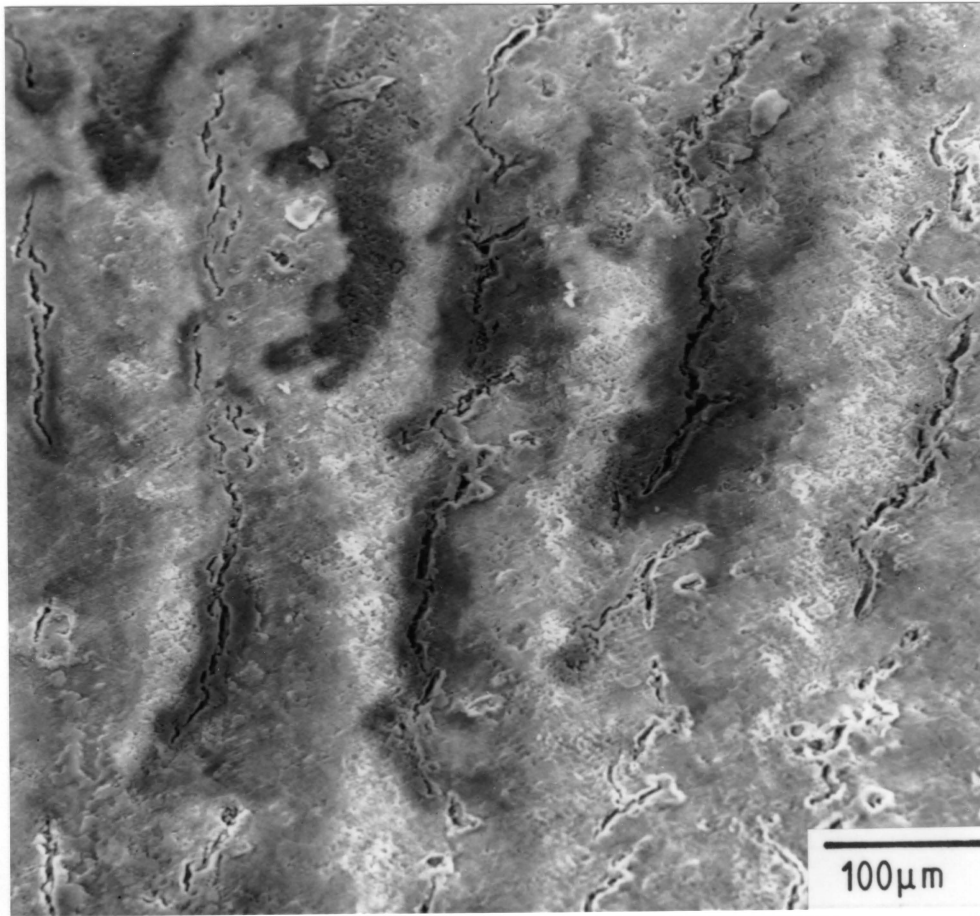


Abb. 7.3.1-4: Schmelzoberfläche, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 200 fach. Bevorzugte Ätzung entlang der Perikymatien.

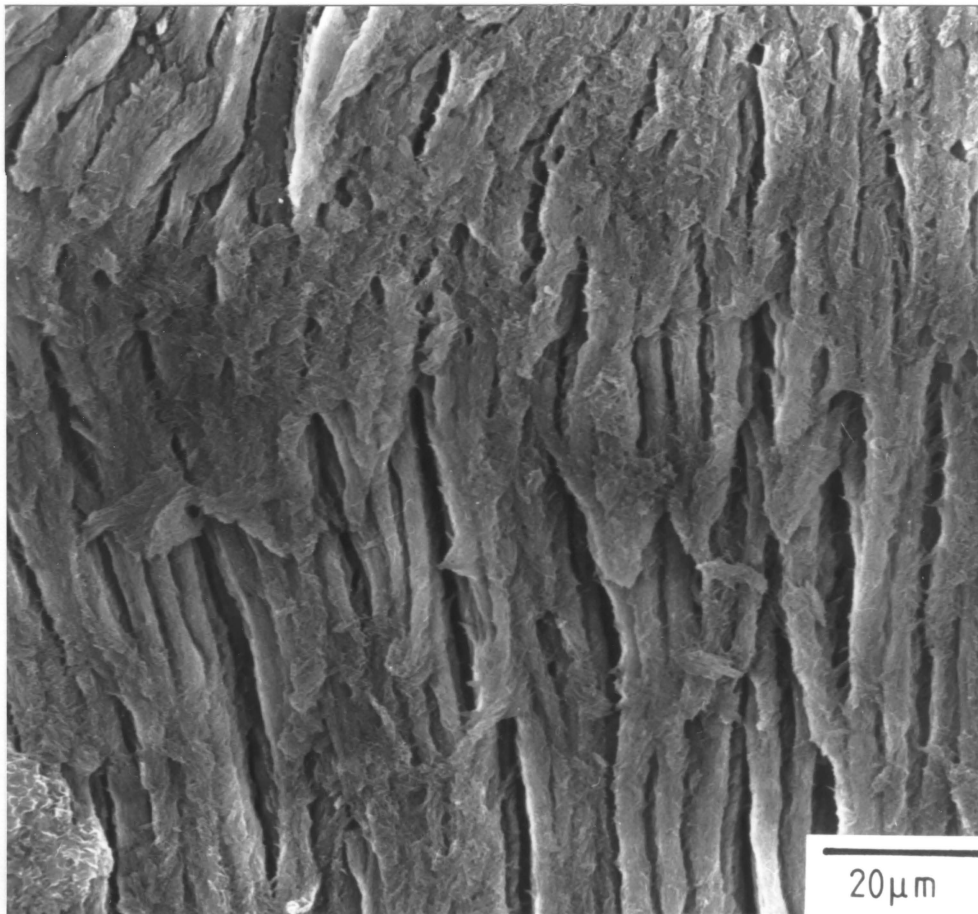


Abb. 7.3.1-5: Sägefläche durch den Zahnschmelz parallel zum Verlauf der Prismen, 30 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 1000 fach. Flächenhafter Abtrag, keine Erhöhung der Rauhtiefe.

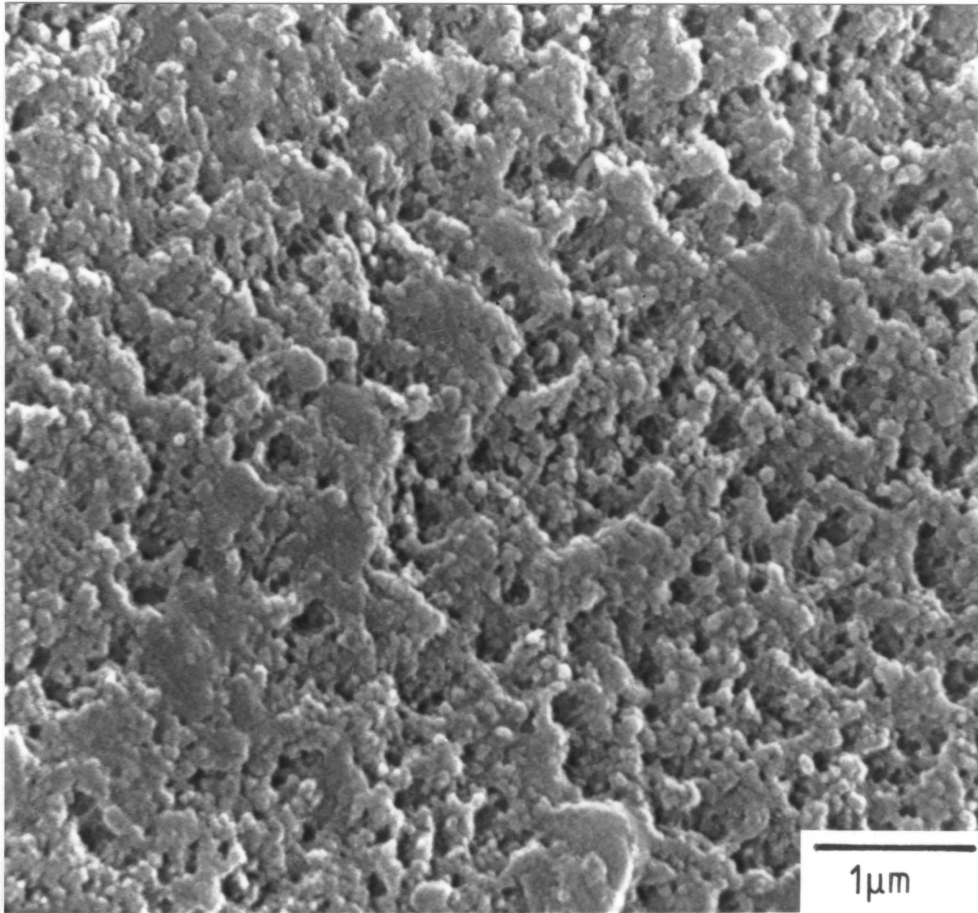


Abb. 7.3.1-6: Schmelzoberfläche, 3 Minuten geätzt mit 10 %iger Polyacrylsäure (pH 2). Vergrößerung 20000 fach.

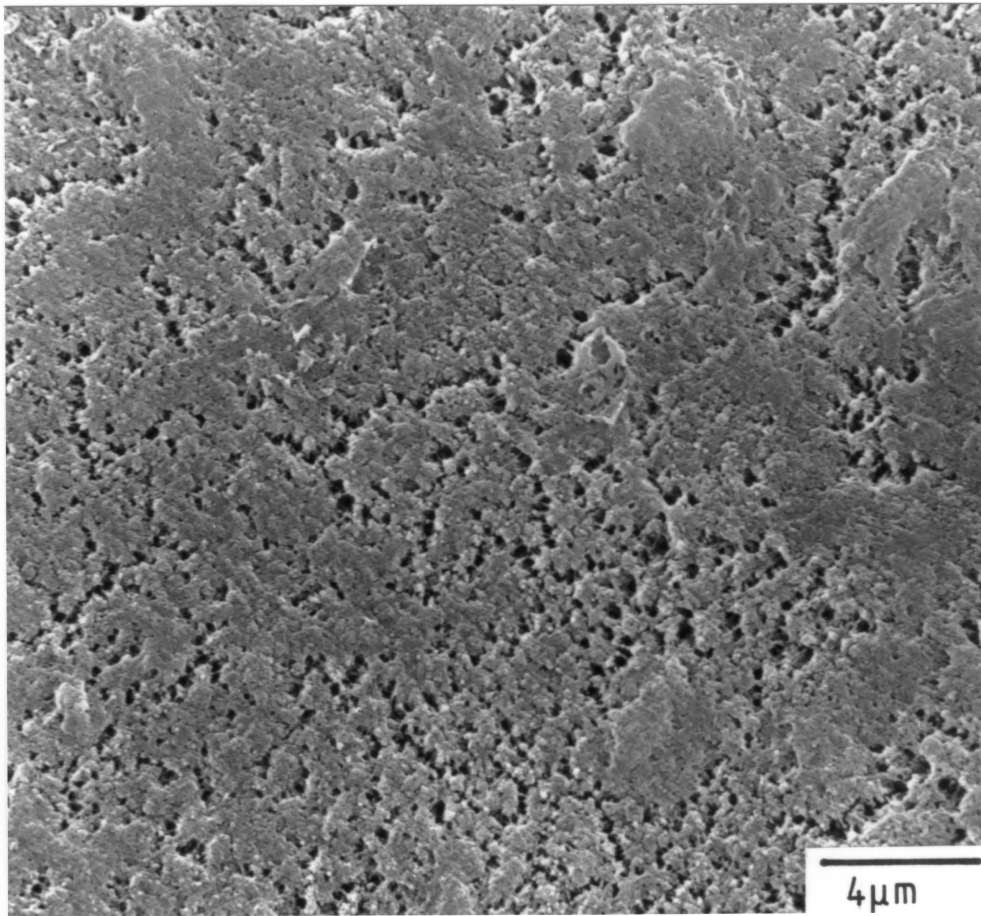


Abb. 7.3.1-7: Schmelzoberfläche, 60 Minuten geätzt mit 10 %iger Polyacrylsäure (pH 2). Vergrößerung 5000 fach.

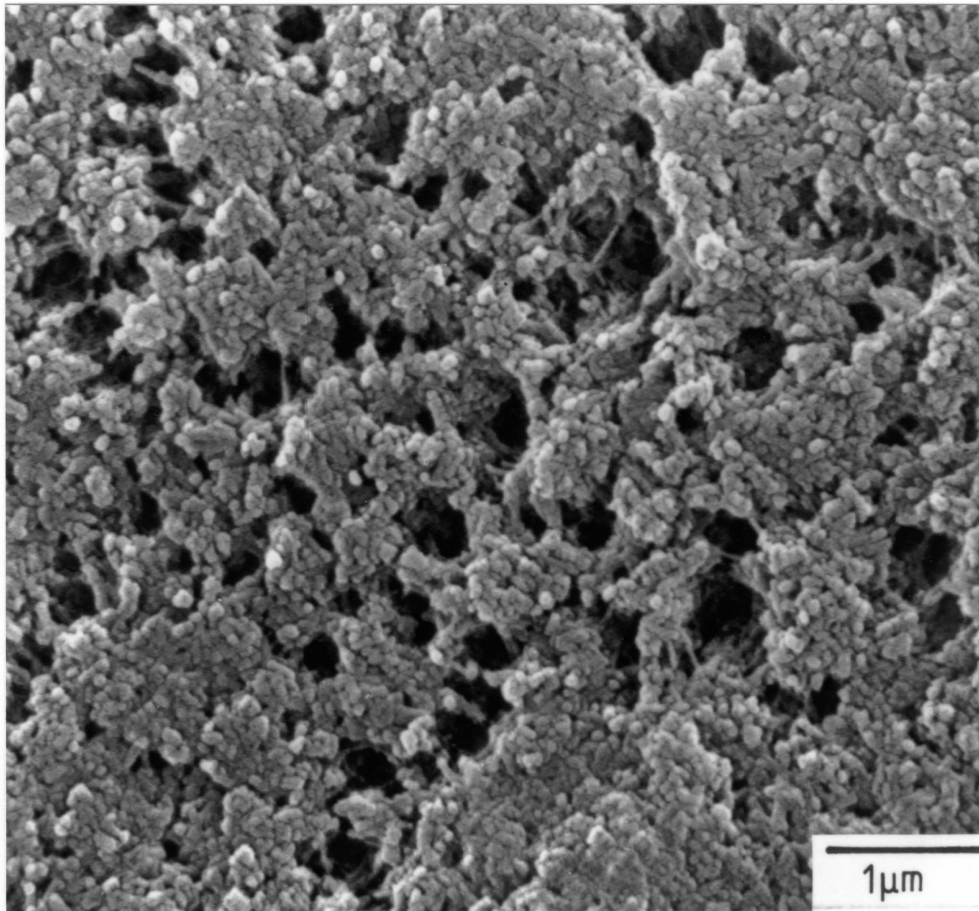


Abb. 7.3.1-8: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.3.1-7, jedoch Vergrößerung 20000 fach.

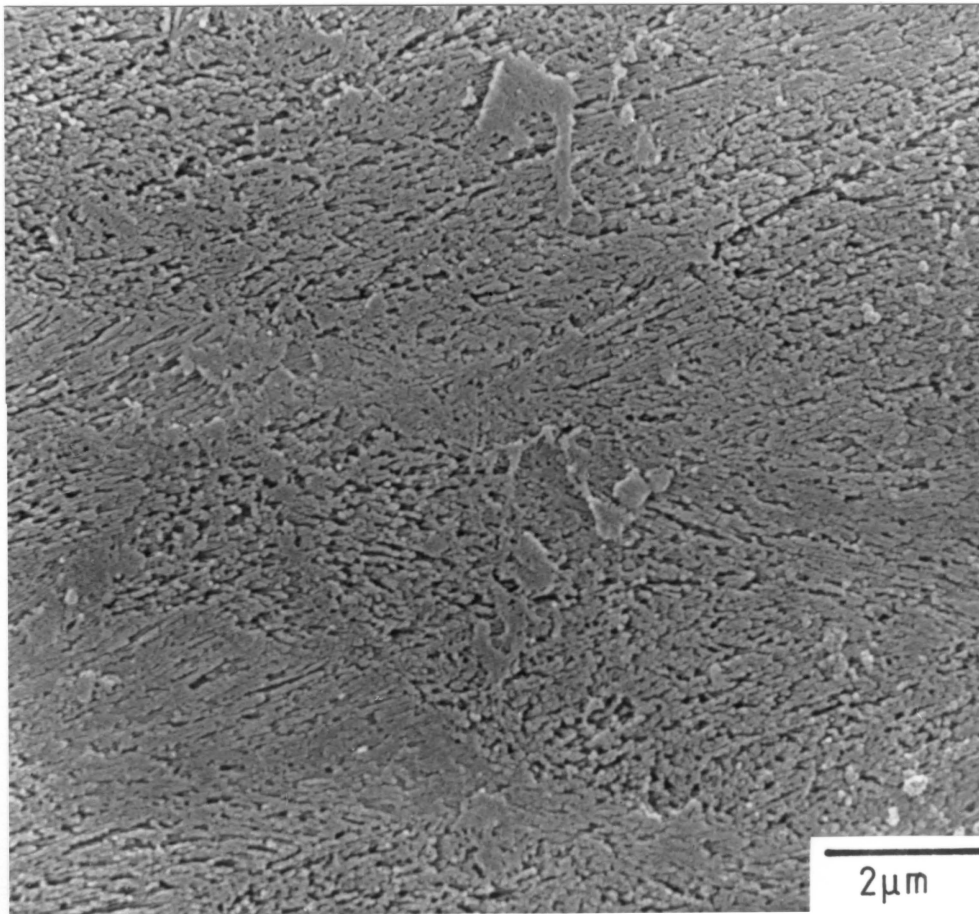


Abb. 7.3.1-9: Sägefläche durch den Schmelz parallel zum Verlauf der Prismen, 3 Minuten geätzt mit 10 %iger Polyacrylsäure. Vergrößerung 10000 fach. Verlauf der Schmelzprismen trotz deutlicher Entkalkung nicht sichtbar.

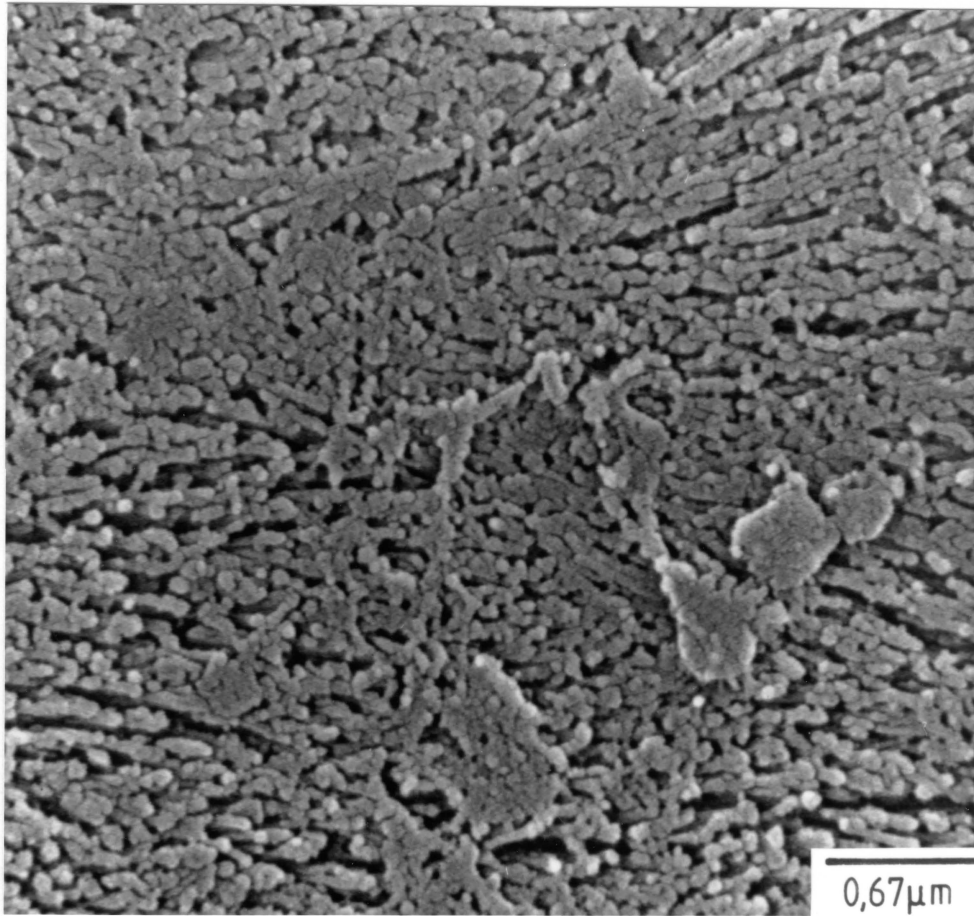


Abb. 7.3.1-10: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.3.1-9, jedoch Vergrößerung 30000 fach. Entkalkung sichtbar.

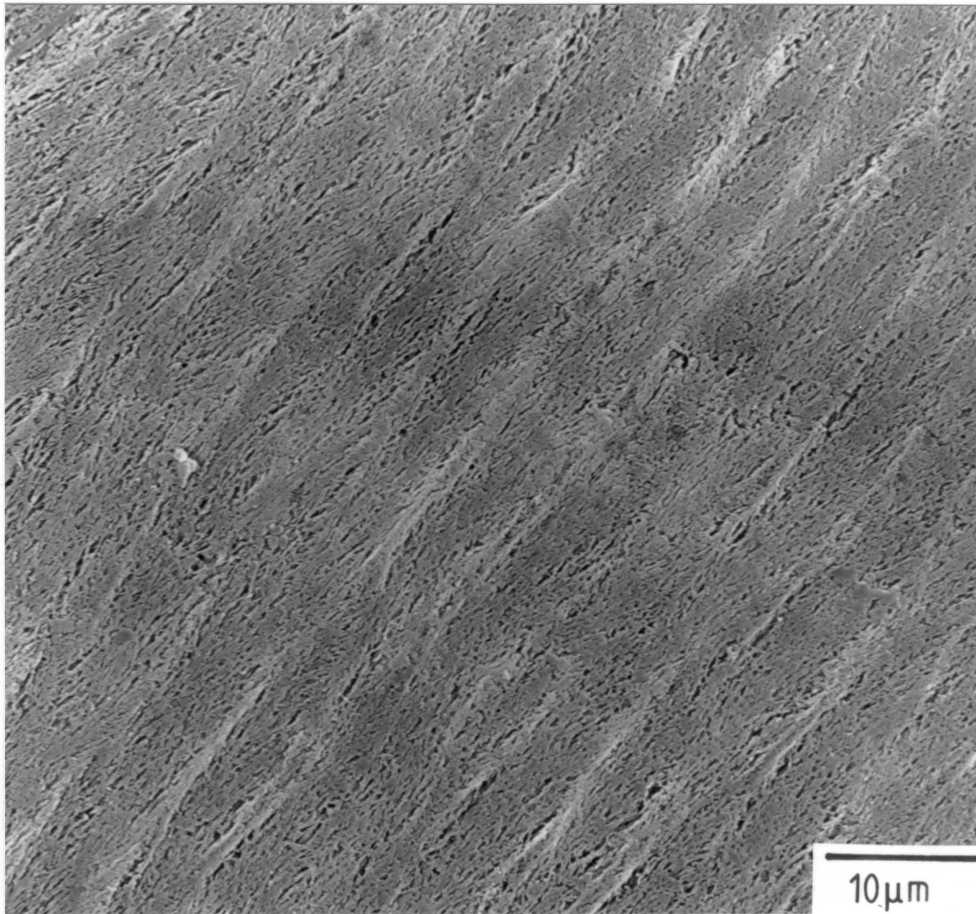


Abb. 7.3.1-11: Sägefläche durch den Schmelz parallel zum Verlauf der Prismen, 60 Minuten geätzt mit 10 %iger Polyacrylsäure. Vergrößerung 2000 fach. Verlauf der Prismen schwach erkennbar. Abtrag mehr flächenhaft.

7.3.2 Konditionierung mit Basen

Da die demineralisierende Wirkung von Komplexbildnern im alkalischen Bereich untersucht wurde, mußte ebenfalls geklärt werden, welchen Einfluß die Natronlauge, welche zur Einstellung des pH-Wertes verwendet wurde, auf den Zahnschmelz hat.

Hierzu wurden Zahnscheiben 60 Minuten lang in eine 1,2 molare NaOH-Lösung mit einem pH-Wert von 13,5 gelegt. Nach Abspülen, Entwässern und Trocknen wurden die Proben rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Es konnte keine demineralisierende Wirkung der Natronlauge auf Zahnschmelz festgestellt werden.

Als Schlußfolgerung kann daher festgestellt werden, daß die in Abschnitt 7.4.3 beschriebenen Entkalkungen nur auf den jeweiligen Komplexbildner zurückzuführen sind.

7.3.3 Konditionierung mit Komplexbildnern

Um den konditionierenden Einfluß der Komplexbildner zu untersuchen, wurden folgende Substanzen eingesetzt:

- 0,5 molare Lösung des Dinatriumsalzes von EDTA (Ethylen-Diamin-Tetraacetat), die mit 1,2 molarer NaOH auf einen pH-Wert von 13,1 eingestellt worden war
- 10 %ige Polyacrylsäure (Degapas 8105S, Firma Degussa), die mit 1,2 molarer NaOH auf einen pH-Wert von 13,3 eingestellt wurde.

Auch der Komplexbildner EDTA verursacht in Form seiner wäßrigen Lösungen, ähnlich wie die Säuren, eine Demineralisation des Zahnschmelzes, welche jedoch wesentlich langsamer vor sich geht, als es bei den Säuren der Fall ist.

Die Untersuchung der EDTA wurde ebenfalls im Rahmen der Kariesforschung vorgenommen, bei der Suche nach Substanzen, die für eine artifizielle Kariesauslösung geeignet bzw. für eine natürliche verantwortlich sind. Auslöser hierfür waren die Arbeiten des National Agricultural College, USA [63], die darauf hinwiesen, daß Komplexbildner möglicherweise eine Rolle beim Kariesgeschehen spielen.

Wie bekannt ist, hängt die Stärke der komplexbildenden Wirkung des EDTA vom pH-Wert ab. Sind äquivalente Mengen von EDTA und Calciumionen in einer Lösung vorhanden, werden bei einem pH-Wert von 5,0 nur 59 %, bei einem pH-Wert von 9,0 jedoch 100 % des Calciums komplex gebunden [82]. Viele Arbeiten, die die demineralisierende Wirkung des EDTA untersucht haben, haben aber in pH-Bereichen zwischen ca. 7 bis 8,5 gearbeitet [39, 47, 48, 75, 92, 109]. Nur Sand et al. [82] sind bis zu pH-Werten um 11 gegangen.

Wir haben die demineralisierende Wirkung einer stark alkalischen wäßrigen EDTA-Lösung (siehe oben) auf den Zahnschmelz untersucht. Hierbei zeigte sich, daß nach einer drei minütigen Einwirkdauer noch keinerlei Einfluß auf den Schmelz zu beobachten ist. Erst nach 60 Minuten konnten deutliche Entkalkungen sowohl im Oberflächenschmelz als auch in den Schnittflächen erkannt werden (Abbn. 7.3.3-1 und 7.3.3-2).

Hinsichtlich der demineralisierenden Wirkung der EDTA stehen unsere Ergebnisse im Einklang mit denen anderer Autoren, die übereinstimmend berichten, daß der Lösungsprozeß an den Prismenperipherien beginnt und dann langsam zum Prismenzentrum fortschreitet. So entsteht ein arkadenförmiges Muster um die Prismenkerne herum, welche sich am widerstandsfähigsten gegenüber der Entkalkung zeigen.

Weiterhin kann davon ausgegangen werden, daß der Lösungsprozeß der einzelnen Hydroxylapatitkristalle ebenso wie bei den Säuren in Richtung der c-Achse voranschreitet. Hinsichtlich der Wirkung auf die Schmelzprismen jedoch unterscheiden sich Säuren und EDTA wesentlich: Können Säuren Ätzmuster der Typen 1 und 2 erzeugen, so kann EDTA nur eines vom Typ 2 hervorrufen. Insgesamt gesehen ist die durch Säuren verursachte Zerstörung des Schmelzes einer Karies, wenn auch einer sehr weit fortgeschrittenen, sehr viel ähnlicher als die durch EDTA verursachte.

Bei der Diskussion von möglichen Bindungsmechanismen der Polyalkenoat-Zemente, die auch Polyacrylsäure enthalten, wird häufig eine komplexbildende Wirkung der Polyacrylsäure vermutet. Daher wurde eine 10 %ige Polyacrylsäure, die mit NaOH auf einen pH-Wert von 13,3 eingestellt worden war, zur Konditionierung des Zahnschmelzes herangezogen. Bei diesem pH-Wert sollten alle Carboxylgruppen vollständig zu -COO^- dissoziiert und die komplexierende Wirkung am stärksten ausgeprägt sein. Wir konnten allerdings selbst nach 60 minütiger Einwirkdauer keine Entkalkungen des Zahnschmelzes oder andere Einflüsse feststellen. Sollte als eine komplexierende Wirkung der Polyacrylsäure vorhanden sein, so hat diese jedoch keine Demineralisation zur Folge.

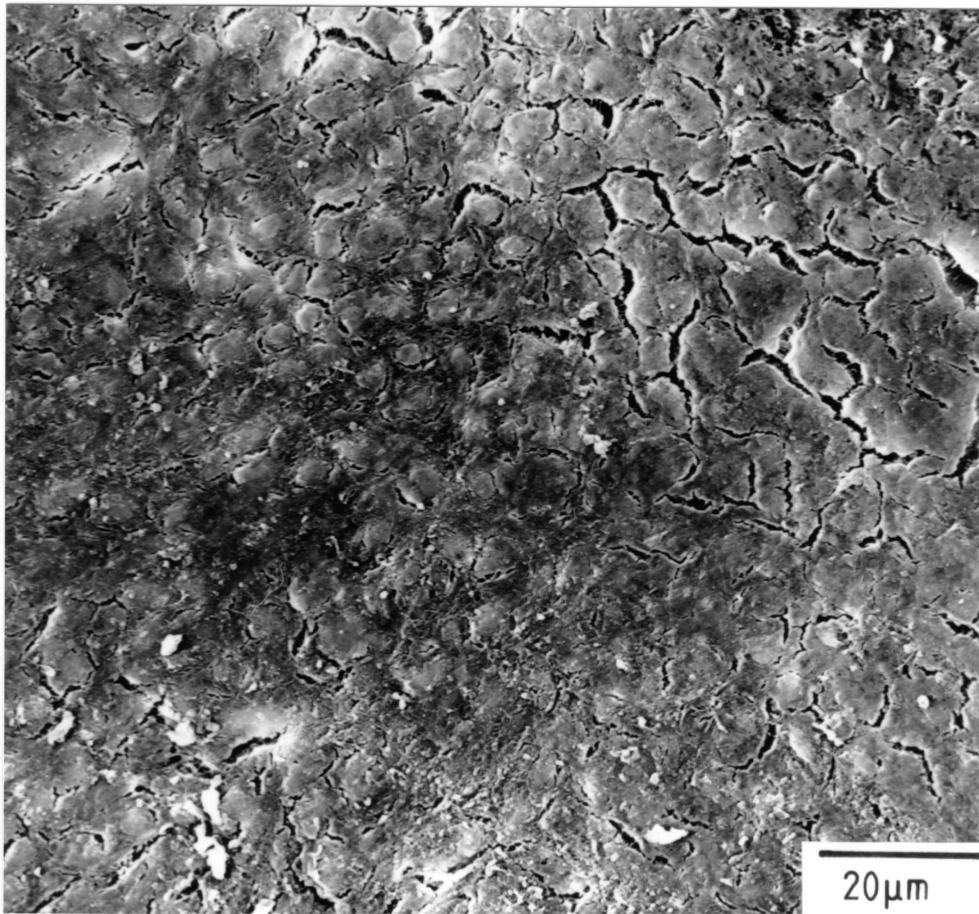


Abb. 7.3.3-1: Schmelzoberfläche, 60 Minuten behandelt mit einer 0,5 molaren Lösung des Dinatriumsalzes von EDTA, die mit NaOH auf einen pH-Wert von 13,1 eingestellt wurde. Vergrößerung 1000 fach. Entkalkungen schwach, aber deutlich sichtbar und zwar bevorzugt entlang der Prismenperipherien.

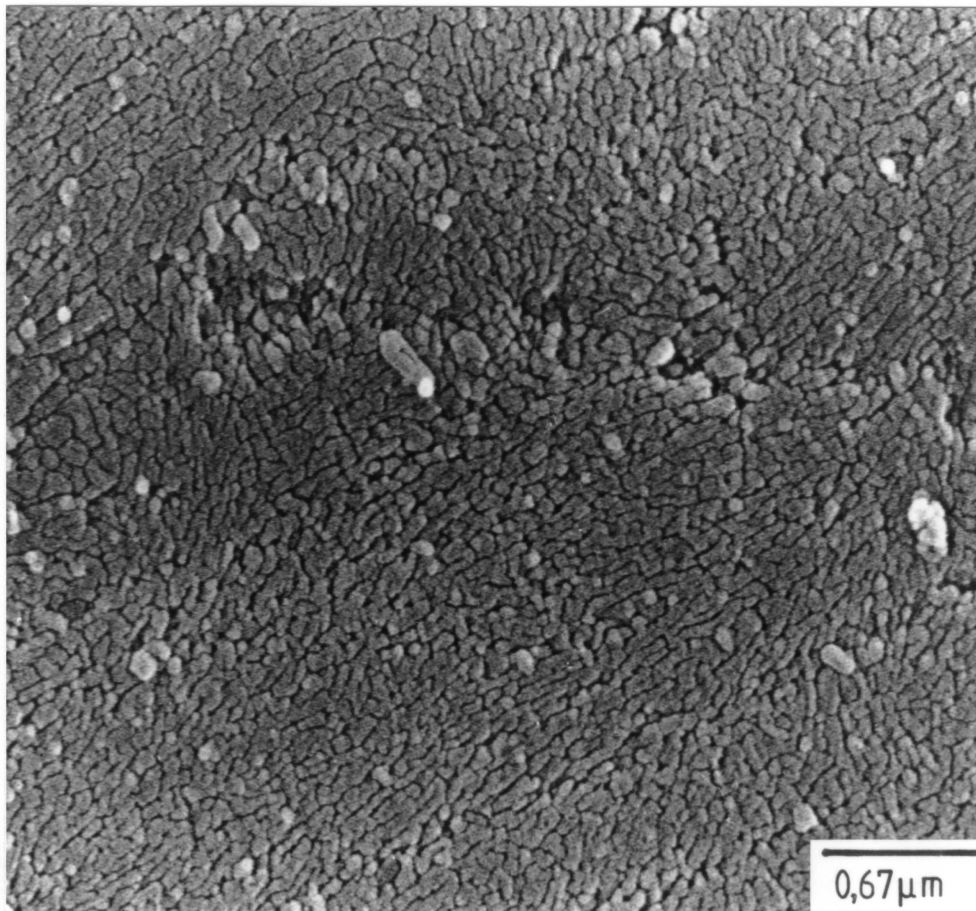


Abb. 7.3.3-2: Sägefläche vertikal durch den Schmelz, parallel zum Verlauf der Prismen, 60 Minuten behandelt mit einer 0,5 molaren Lösung des Dinatriumsalzes von EDTA, die mit NaOH auf einen pH-Wert von 13,1 eingestellt wurde. Vergrößerung 30000 fach. Entkalkungen nur schwach erkennbar. Keine bevorzugte Entkalkung entlang der Schmelzprismen beobachtbar. Abtrag mehr flächenhaft; einzelne Schmelzkristalle erkennbar.

7.3.4 Konditionierung mit Bis-(methacryloyloxyethyl)-hydrogen-phosphat

Die Konditionierung des Zahnschmelzes erfolgte mit drei unterschiedlichen Zubereitungen des Phosphorsäureester-Haftmittels:

- 3 minütiges Behandeln mit dem reinen Phosphorsäureester, danach gut mit Wasser spülen
- 3 minütiges Behandeln mit einer Emulsion bestehend aus gleichen Teilen Phosphorsäureester und Wasser, pH 0,9, danach gut mit Wasser spülen
- 1 minütiges Behandeln mit der vollständigen Phosphorsäureester-Haftmittler-Zubereitung gemäß Abschnitt 6.3.2, danach gut spülen mit Aceton

Nach allen drei Behandlungsarten wurde wie üblich entwässert und getrocknet. Die Behandlungsmethode 2 wurde deshalb gewählt, da in vivo stets Feuchtigkeit auf dem Zahn vorhanden ist. Diese könnte u. U. die Säureeigenschaften des Phosphorsäureesters verstärken.

Die Abbildungen 7.3.4-1 bis 7.3.4-4 zeigen die Ergebnisse nach 3 minütiger Behandlung mit dem reinen Phosphorsäureester. Deutlich ist zu erkennen, daß die Substanz demineralisierende Wirkung auf den Schmelz ausübt. Allerdings unterscheidet sich die Art des Angriffes ganz offensichtlich von der der Säuren und Komplexbildner.

Dies kommt auch zum Ausdruck, wenn man sich die Ergebnisse nach der 3 minütigen Behandlung mit der wäßrigen Emulsion ansieht (Abbn. 7.3.4-5 bis 7.3.4-7). Die Entkalkung scheint hier mehr in Form eines flächenhaften Abtrages vonstatten zu gehen. Nur im Bruchgefüge

(Abb. 7.3.4-4), wo die Prismen ohnehin frei liegen, führt die Behandlung zu einem bevorzugten Abtrag entlang der Prismengrenzen.

Auffallend ist die bevorzugte Ätzung der Schmelzoberfläche entlang der Perikymatien (Abb. 7.3.4-5).

Es bleibt festzustellen, daß die entkalkende Wirkung des reinen Phosphorsäureesters sowie seiner wäßrigen Emulsion allerdings schwächer ist als von H_3PO_4 .

Die Behandlungsmethode 3, bei der 1 Minute lang mit der vollständigen Haftmittler-Zubereitung konditioniert wurde, führt, wenn überhaupt, nur zu einer äußerst schwachen Demineralisation des Schmelzes. Dies liegt sicher an der kurzen Behandlungszeit und an der geringen Konzentration des Phosphorsäureesters in der Zubereitung sowie darüberhinaus auch in der bereits oben erläuterten schwachen entkalkenden Wirkung des Phosphorsäureesters.

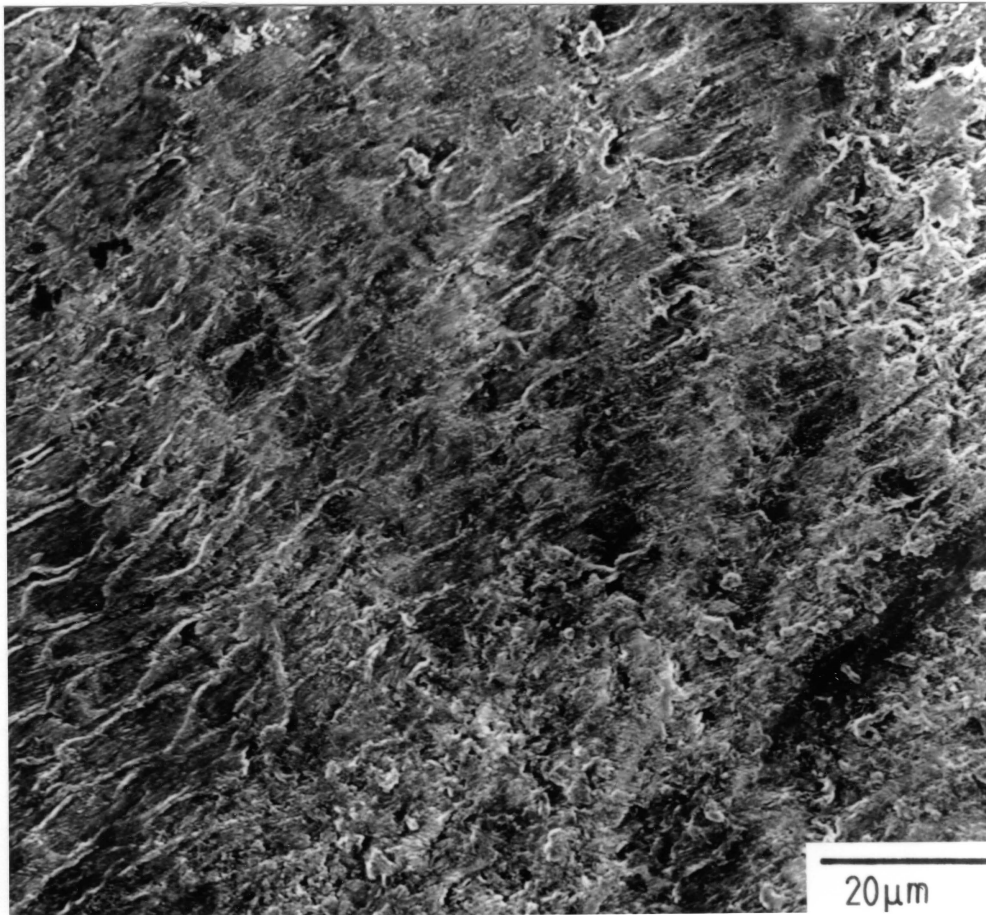


Abb. 7.3.4-1: Sägefläche im Schmelz parallel zum Verlauf der Prismen, 3 Minuten behandelt mit dem reinen Phosphorsäureester. Vergrößerung 1000 fach. Entkalkung schwach, aber deutlich sichtbar. Schmelzprismen kaum freigelegt. Abtrag mehr flächenhaft.

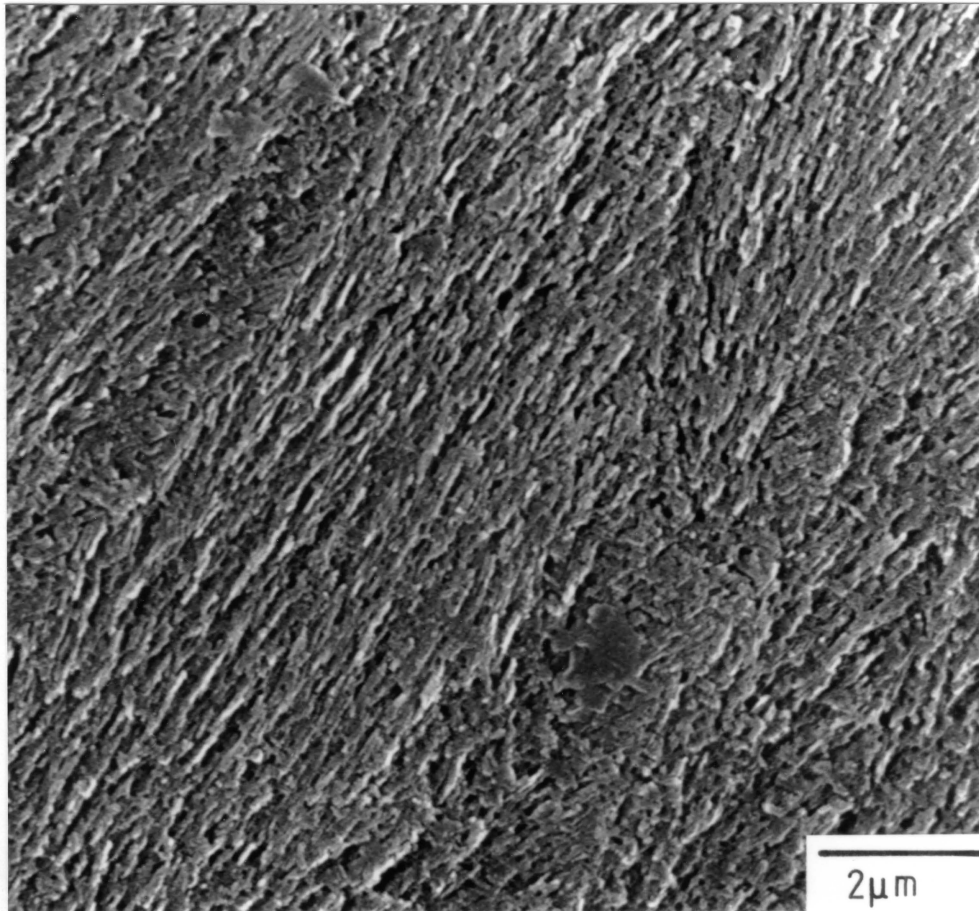


Abb. 7.3.4-2: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.3.4-1, jedoch Vergrößerung 10000 fach. Entkalkung schwach, keine einzelnen Schmelzprismen erkennbar.

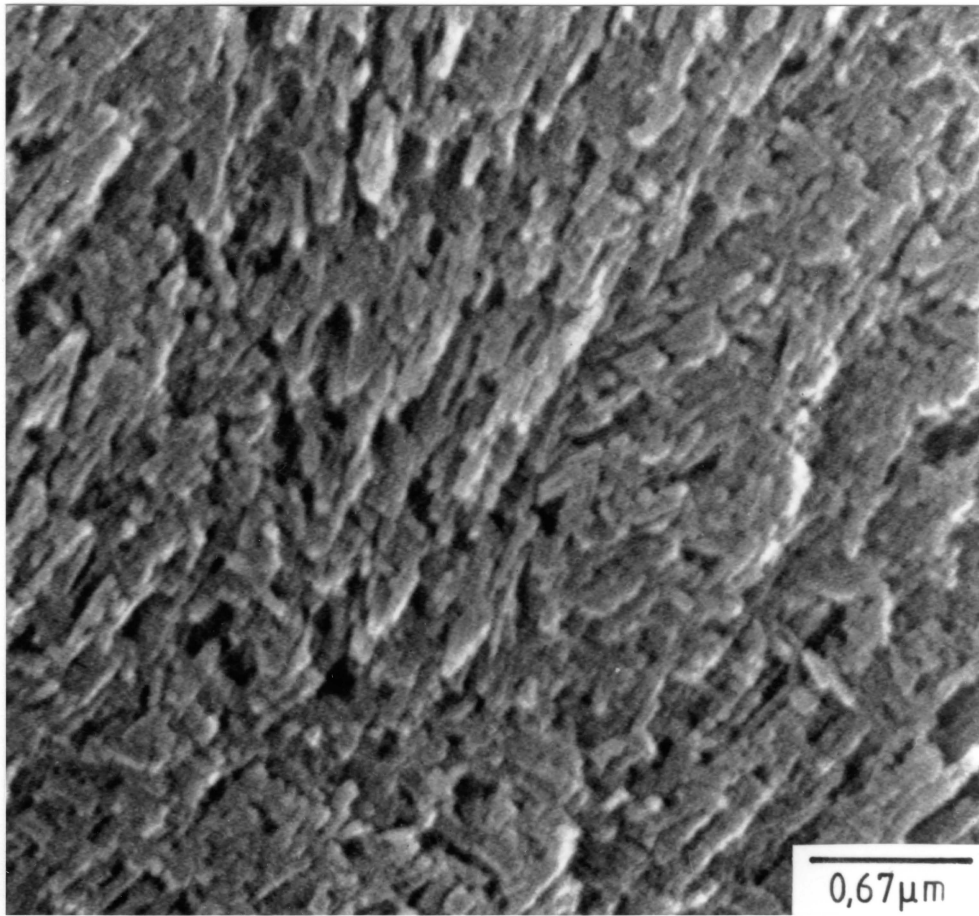


Abb. 7.3.4-3: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.3.4-1, jedoch Vergrößerung 30000 fach.

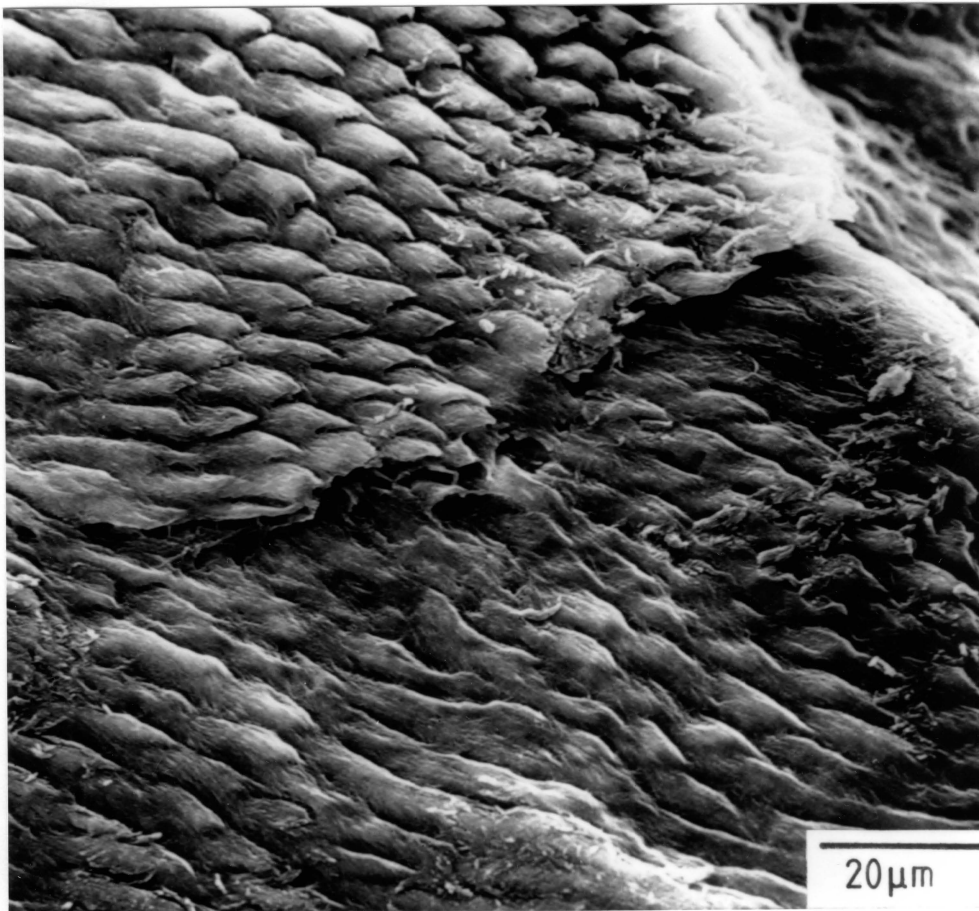


Abb. 7.3.4-4: Bruchgefüge durch den Schmelz parallel zum Verlauf der Schmelzprismen, 3 Minuten behandelt mit dem reinen Phosphorsäureester. Vergrößerung 1000 fach. Die durch den Bruchvorgang bereits freigelegten Schmelzprismen werden durch die Behandlung mit dem Adhäsiv noch etwas mehr betont.

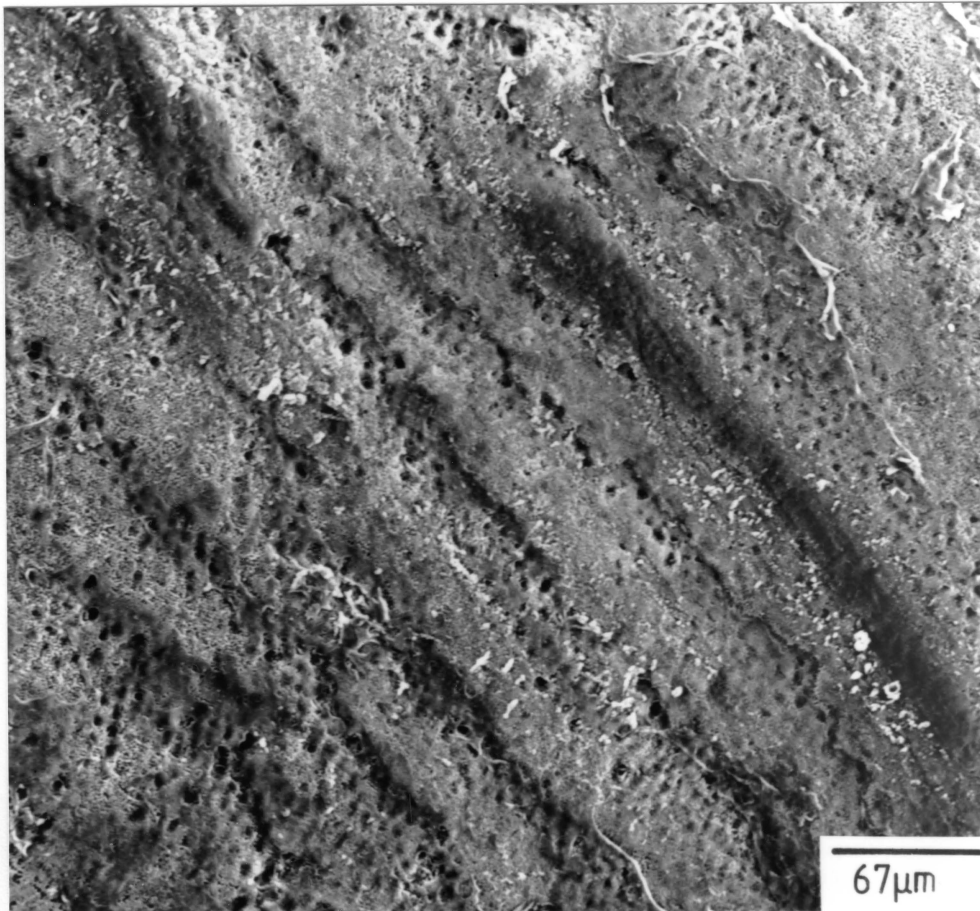


Abb. 7.3.4-5: Schmelzoberfläche, 3 Minuten behandelt mit einer Emulsion bestehend aus gleichen Teilen Phosphorsäureester und Wasser, pH 0,9. Vergrößerung 300 fach. Schwache aber deutliche Entkalkung mit bevorzugtem Angriff entlang der Perikymatien.

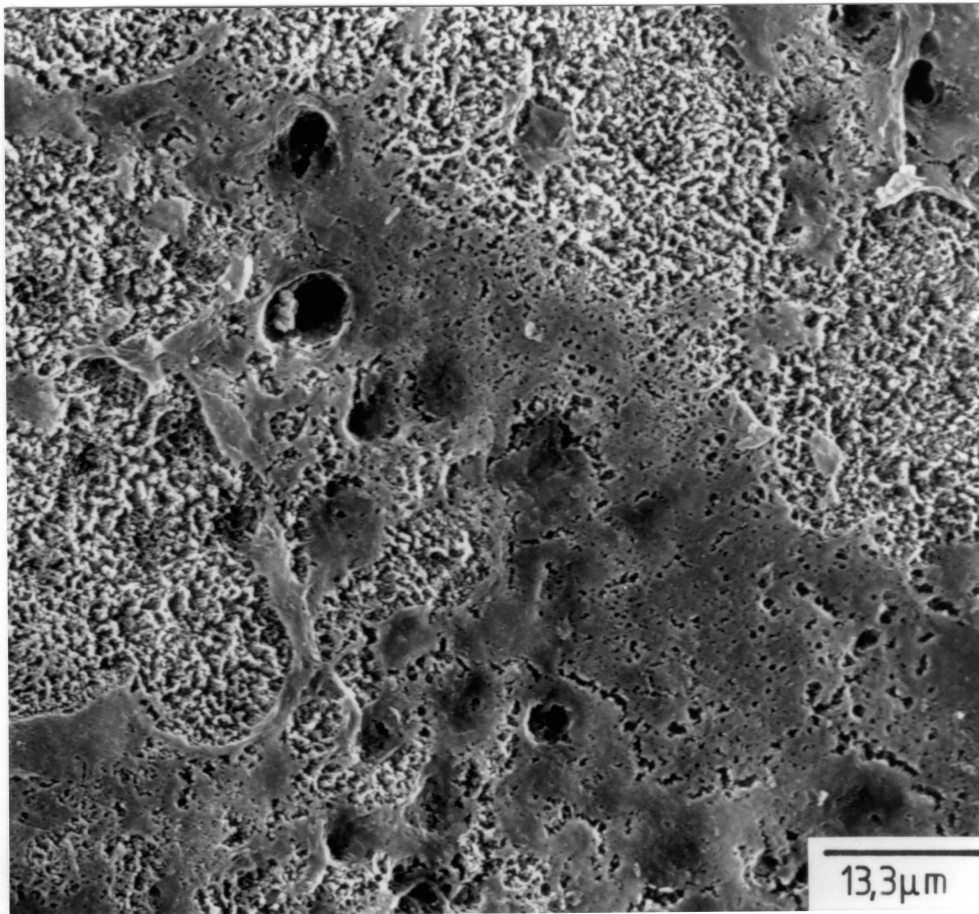


Abb. 7.3.4-6: Schmelzoberfläche, 3 Minuten behandelt mit einer Emulsion bestehend aus gleichen Teilen Phosphorsäureester und Wasser, pH 0,9. Vergrößerung 1500 fach. Schwache aber deutliche Entkalkung erkennbar; kein regelmäßiges Ätzmuster.

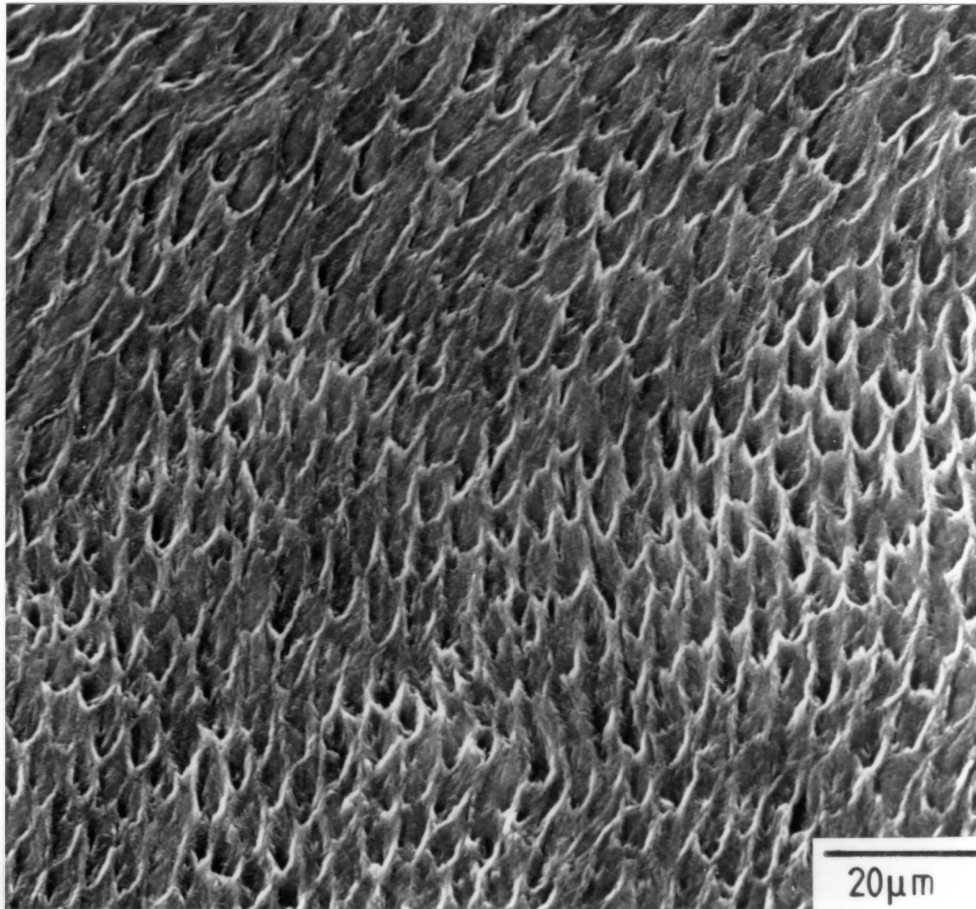


Abb. 7.3.4-7: Sägefläche durch den Schmelz parallel zum Verlauf der Prismen, 3 Minuten behandelt mit einer Emulsion bestehend aus gleichen Teilen Phosphorsäureester und Wasser, pH 0,9. Vergrößerung 1000 fach. Entkalkung erkennbar. Bedingt durch Wasserzusatz ist die Entkalkung etwas stärker als nach Behandlungsmethode 1; Prismenverlauf wird freigelegt.

7.3.5 Konditionierung mit Tetramethacryloyloxyethyl-pyrophosphat

Die Konditionierung des Zahnschmelzes erfolgte mit drei unterschiedlichen Zubereitungen des Pyrophosphorsäureester-Haftmittels, welches, wie in Abschnitt 6.4.1 beschrieben, eigentlich eine 1:1 Mischung des Pyrophosphorsäureesters mit dem Phosphorsäureester ist. Die drei Methoden sind:

- 3 minütiges Behandeln mit dem reinen Pyrophosphorsäureester/Phosphorsäureester-Gemisch, danach gut mit Wasser spülen
- 3 minütiges Behandeln mit einer Emulsion bestehend aus gleichen Teilen Pyrophosphorsäureester/Phosphorsäureester-Gemisch und Wasser, pH 1,4, danach gut mit Wasser spülen
- 1 minütiges Behandeln mit der vollständigen Pyrophosphorsäureester/Phosphorsäureester-Haftmittler-Zubereitung gemäß Abschnitt 6.3.2, danach gut spülen mit Aceton

Nach allen drei Behandlungsarten wurde wie üblich entwässert und getrocknet. Die Behandlungsmethode 2 wurde deshalb gewählt, da in vivo stets Feuchtigkeit auf dem Zahn vorhanden ist. Hierdurch könnten u. U. die Säureeigenschaften dieses Haftmittels, welches ja zu gleichen Teilen auch den Phosphorsäureester enthält (siehe Abschnitt 6.4.1), verstärken.

Die Abbildungen 7.3.5-1 bis 7.3.5-4 zeigen den Konditionierungseinfluß der ersten Behandlungsmethode. Deutlich ist zu erkennen, daß von diesem Substanzgemisch eine demineralisierende Wirkung auf den Zahnschmelz ausgeübt wird. Die Abtragung geht aber auch hier mehr

flächenhaft vonstatten. Das gleiche gilt auch für den Oberflächen-schmelz. Ein Prismenverlauf ist in der Sägefläche nicht, im Bruchgefüge nur schwach zu erkennen.

Die wäßrige Emulsion (Behandlungsmethode 2) zeigt ebenso wie bereits in Abschnitt 7.3.4 beschrieben einen stärker demineralisierenden Einfluß als die reine Substanz. Auch hier erfolgt die Ätzung des Oberflächenschmelzes bevorzugt entlang der Perikymatien (Abbn. 7.3.5-5 bis 7.3.5-8).

Es kann festgestellt werden, daß die entkalkende Wirkung, die vom Phosphorsäureester ausgeht vergleichbar mit der des Pyrophosphorsäureester/Phosphorsäureester-Gemisches ist.

Erwartungsgemäß führt die Behandlungsmethode 3, bei der 1 Minute lang mit der vollständigen Haftmittler-Zubereitung konditioniert wurde, wenn überhaupt, nur zu einer äußerst schwachen Demineralisation des Schmelzes. Dies liegt sicher an der kurzen Behandlungszeit und an der geringen Konzentration des Pyrophosphorsäureester/Phosphorsäureester-Gemisches in der Zubereitung sowie darüberhinaus auch in seiner bereits oben erläuterten schwachen entkalkenden Wirkung.

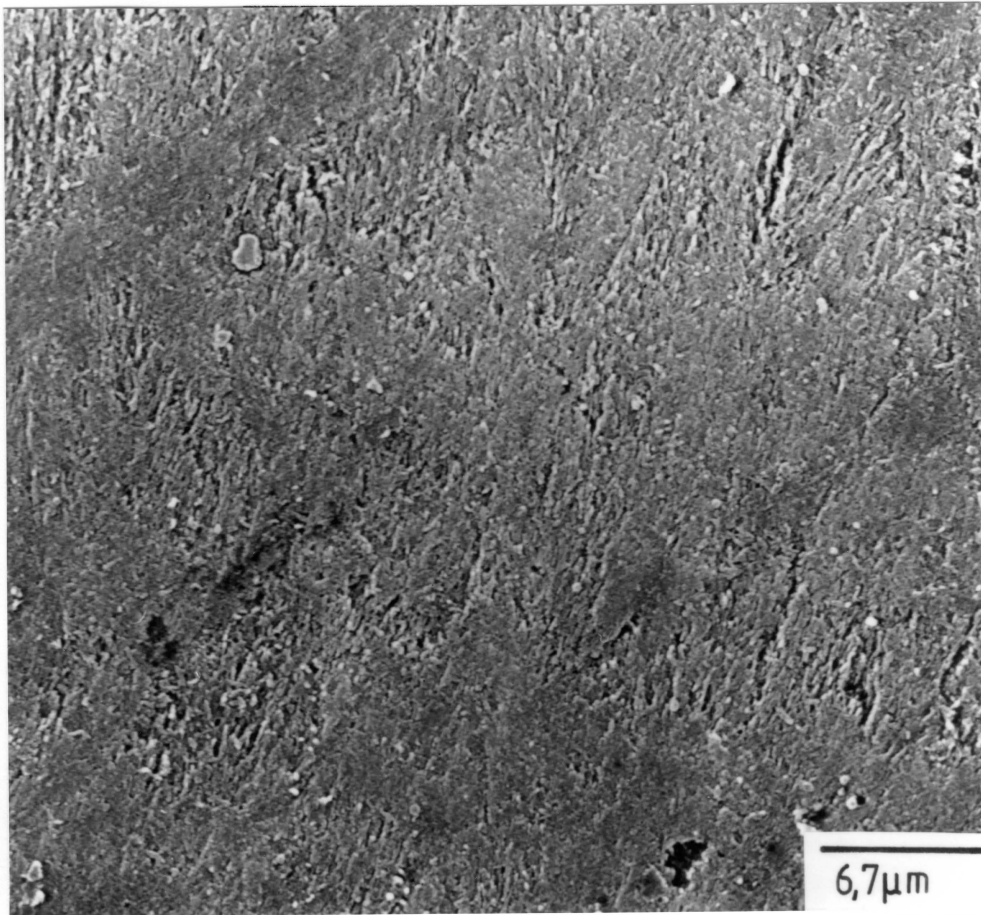


Abb. 7.3.5-1: Sägefläche durch den Schmelz parallel zum Prismenverlauf, 3 Minuten Behandeln mit dem reinen Pyrophosphorsäureester/Phosphorsäureester-Gemisch. Vergrößerung 3000 fach. Entkalkungen schwach aber deutlich sichtbar; Prismenverlauf nicht freigelegt.

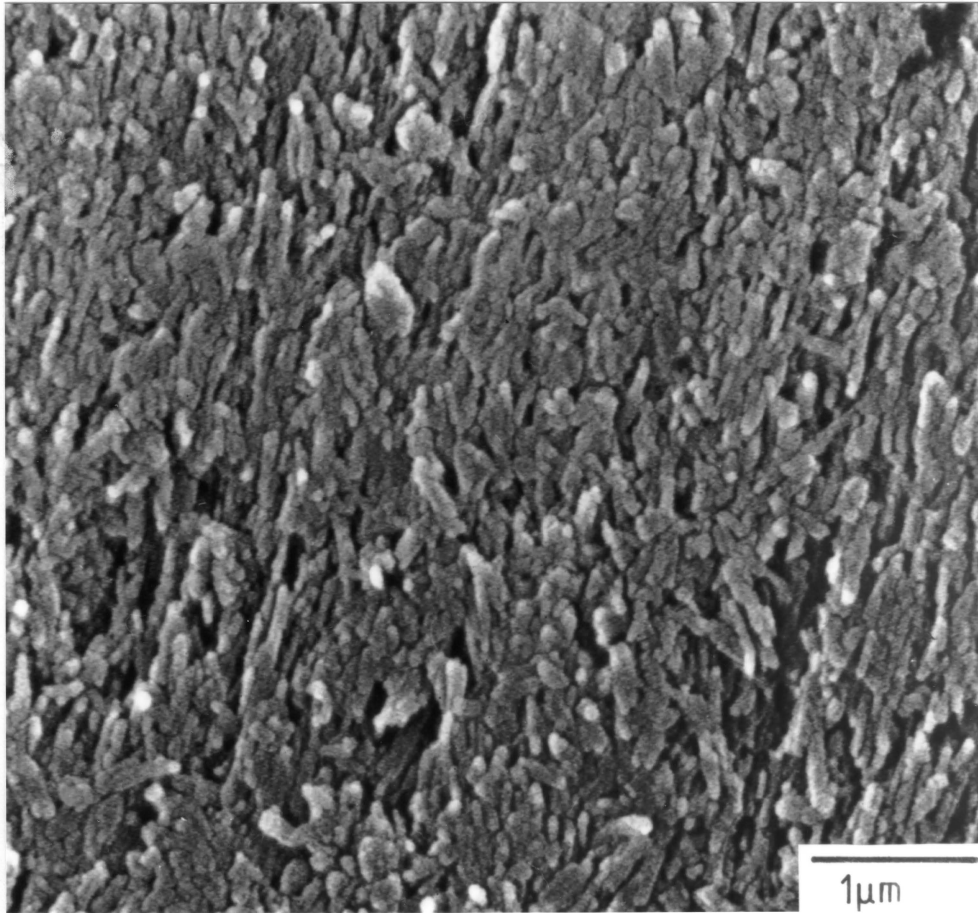


Abb. 7.3.5-2: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.3.5-1, jedoch Vergrößerung 20000 fach. Einzelne Schmelzkristalle sichtbar.

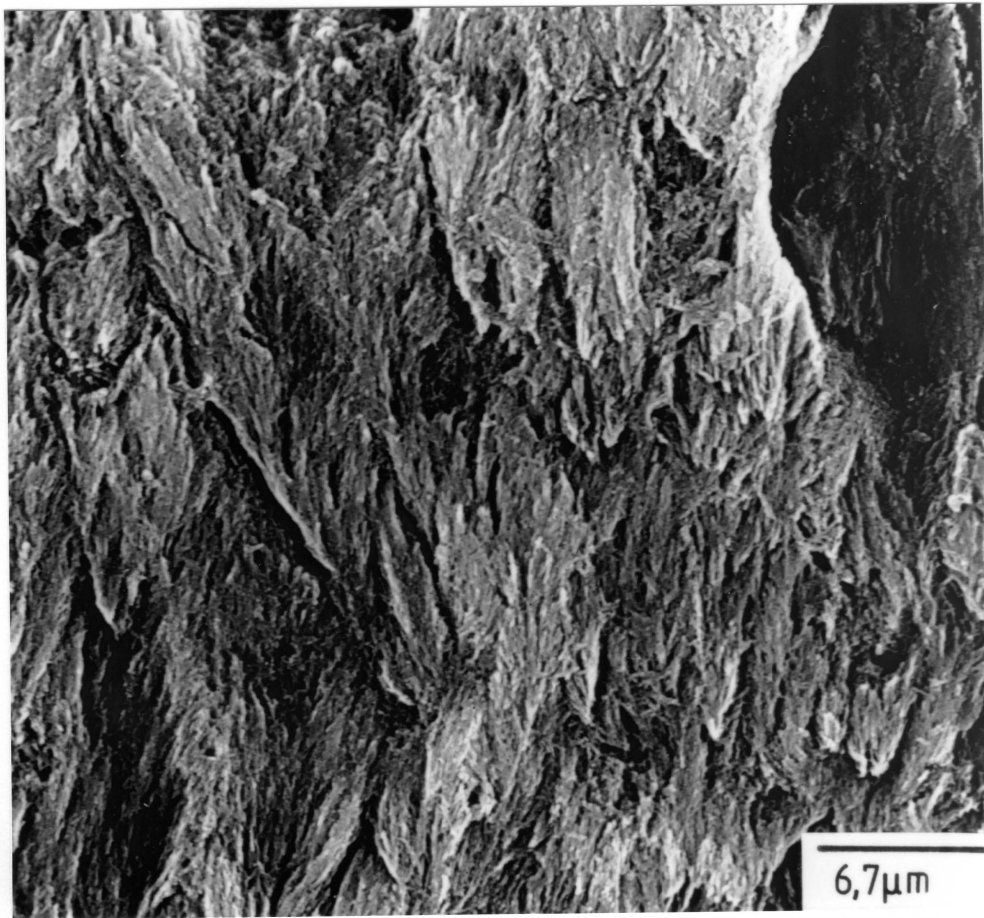


Abb. 7.3.5-3: Bruchgefüge durch den Schmelz, 3 Minuten Behandeln mit dem reinen Pyrophosphorsäureester/Phosphorsäureester-Gemisch. Vergrößerung 3000 fach. Durch Behandlung mit dem Adhäsiv wird der Verlauf der Prismen noch etwas mehr betont.

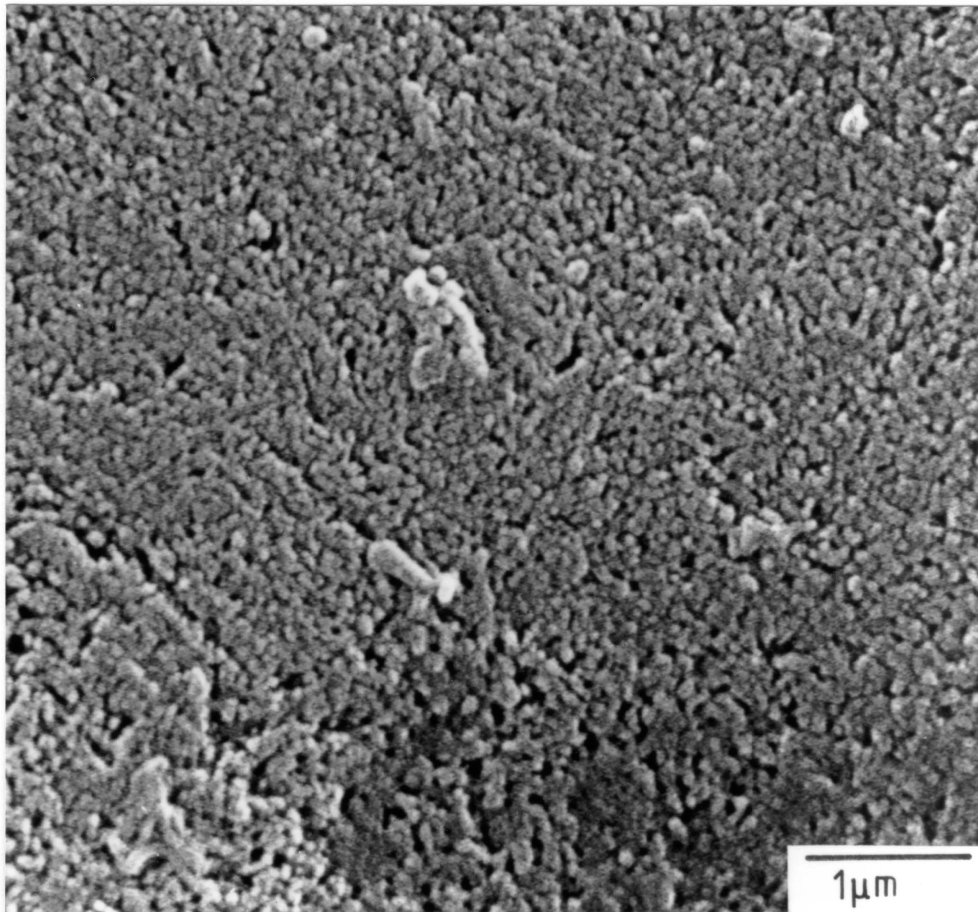


Abb. 7.3.5-4: Schmelzoberfläche, 3 Minuten Behandeln mit dem reinen Pyrophosphorsäureester/Phosphorsäureester-Gemisch. Vergrößerung 20000 fach. Entkalkung schwach aber sichtbar; unregelmäßiges Ätzmuster.

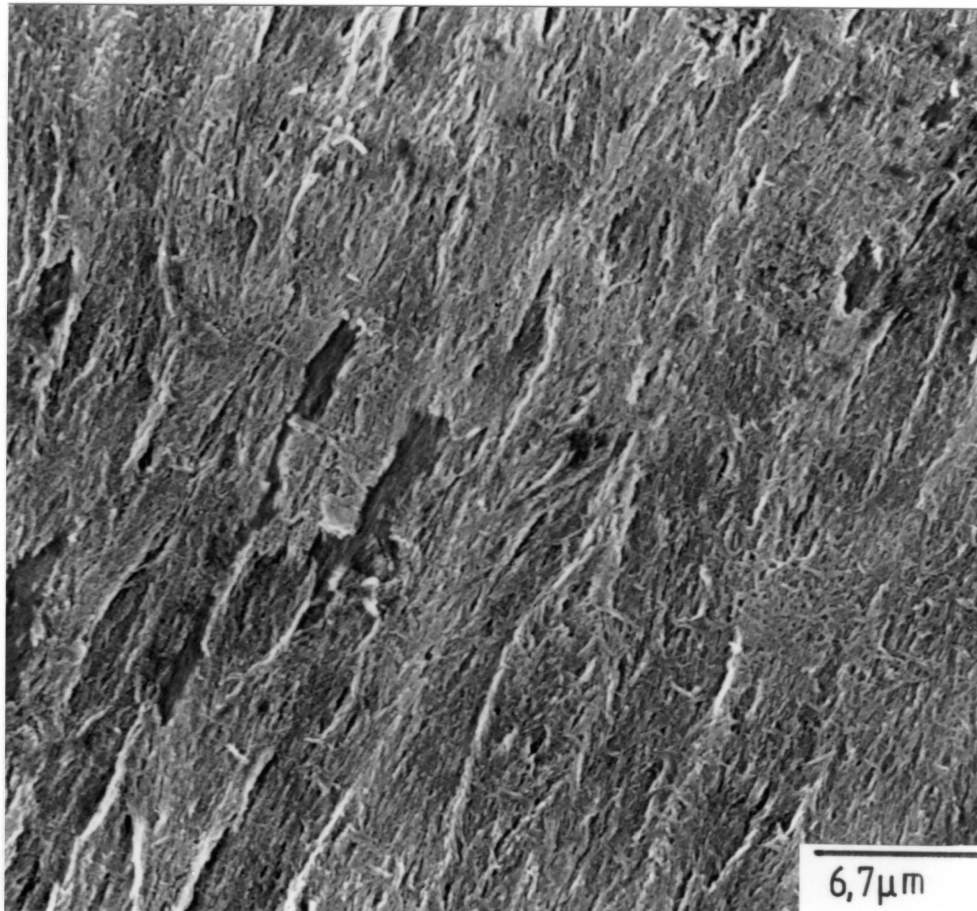


Abb. 7.3.5-5: Sägefläche durch den Schmelz parallel zum Verlauf der Prismen, 3 Minuten Behandeln mit einer Emulsion bestehend aus gleichen Teilen Pyrophosphorsäureester/Phosphorsäureester-Gemisch und Wasser, pH 1,4. Vergrößerung 3000 fach. Entkalkung sichtbar; Verlauf der Schmelzprismen nur schwach freigelegt.

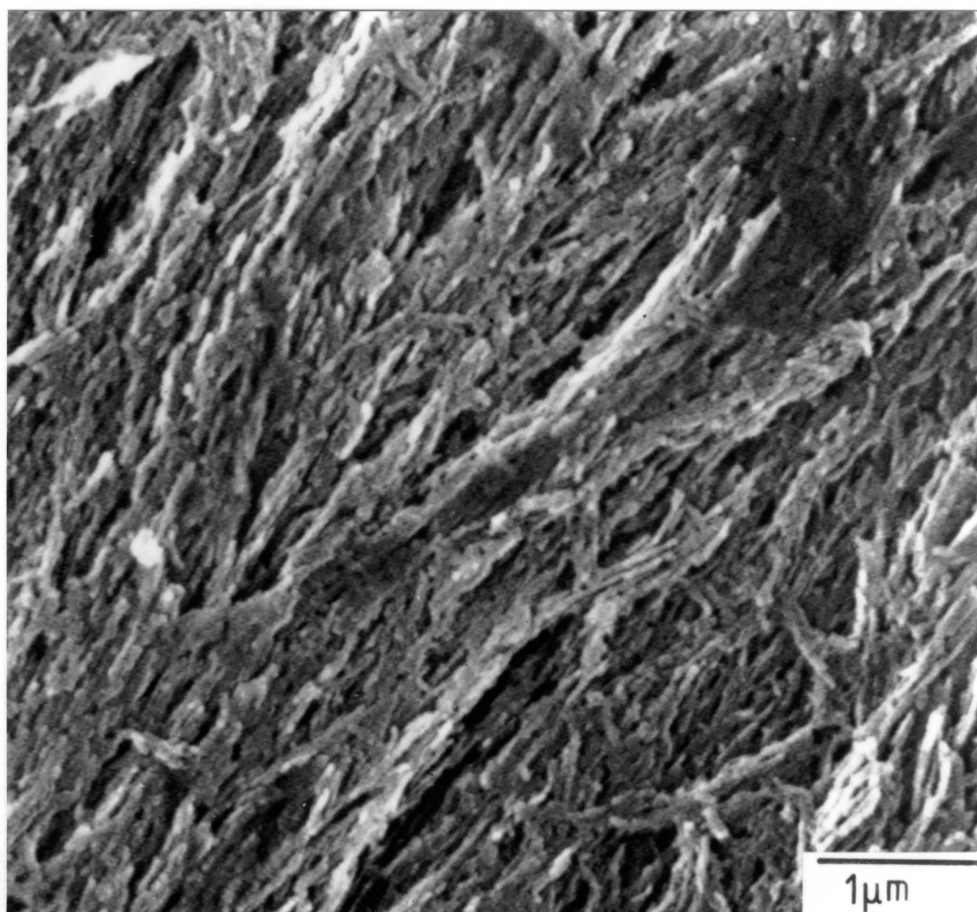


Abb. 7.3.5-6: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.3.5-5, jedoch Vergrößerung 20000 fach.

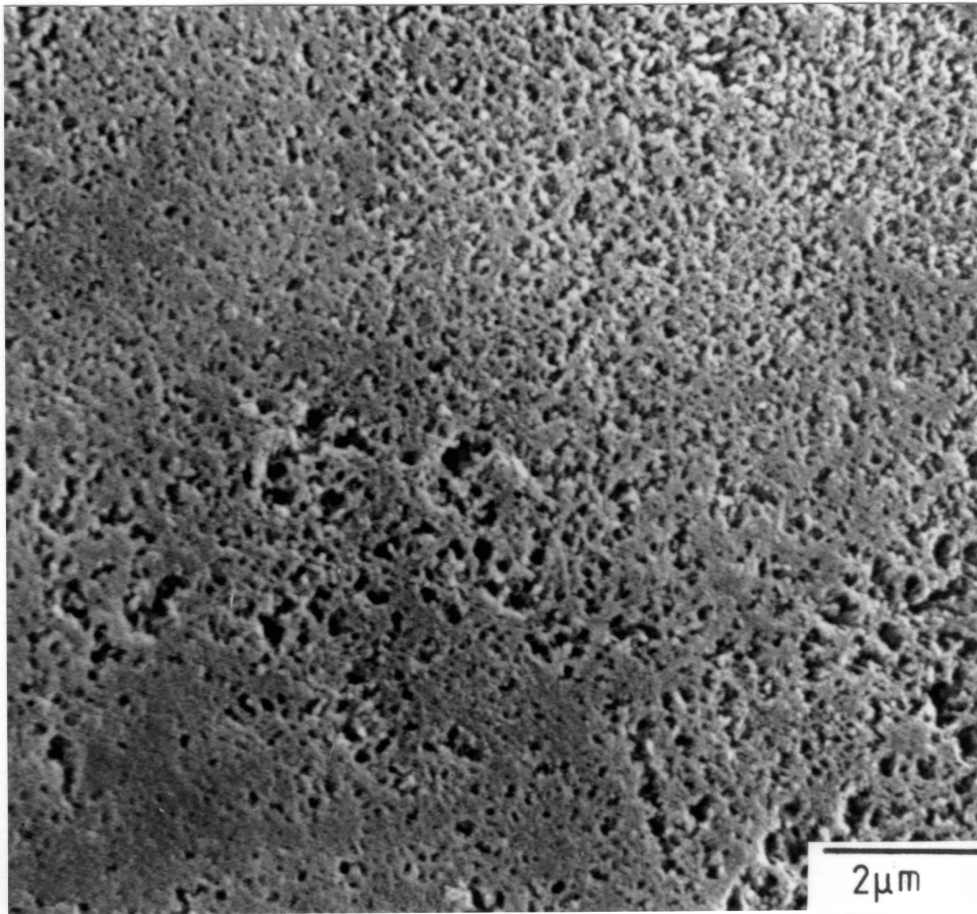


Abb. 7.3.5-7: Schmelzoberfläche, 3 Minuten Behandeln mit einer Emulsion bestehend aus gleichen Teilen Pyrophosphorsäureester/Phosphorsäureester-Gemisch und Wasser, pH 1,4. Vergrößerung 10000 fach. Entkalkung sichtbar, kein regelmäßiges Ätzmuster.

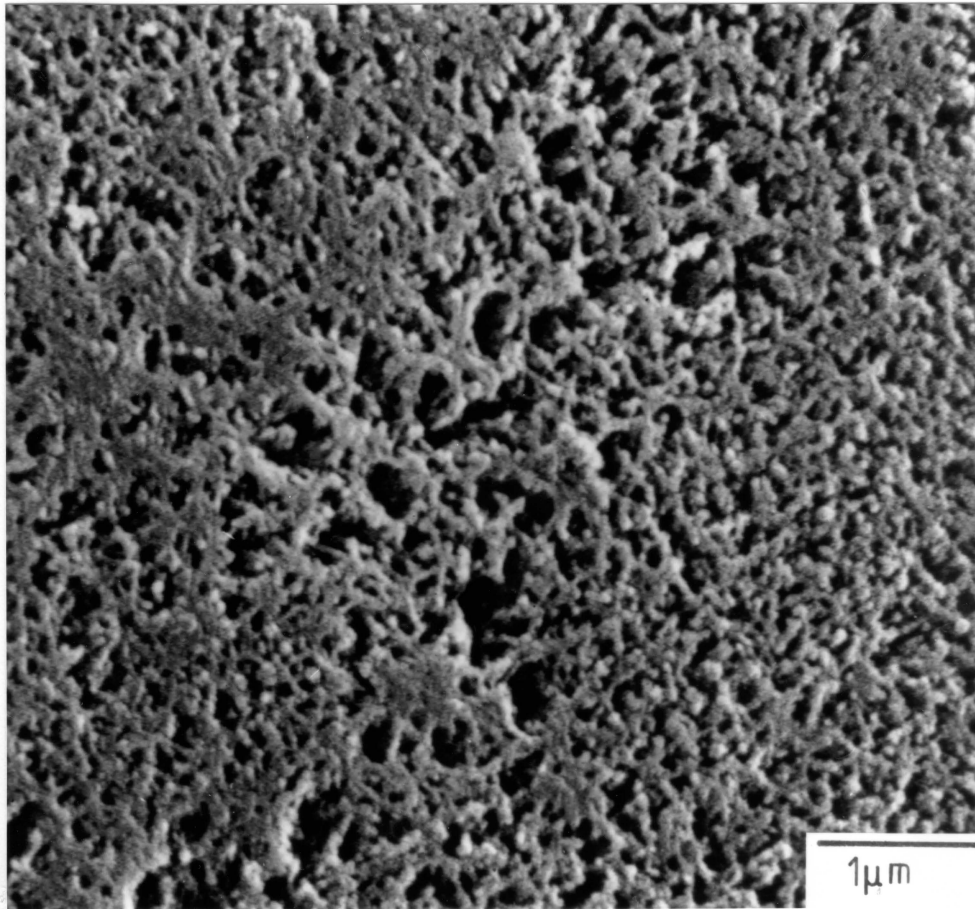


Abb. 7.3.5-8: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.3.5-7, jedoch Vergrößerung 20000 fach.

7.3.6 Schlußfolgerungen

Unter Auswertung aller in Abschnitt 7.3 dargestellten Ergebnisse sowie der bisher vorliegenden Literatur geht von den Mineralsäuren und organischen Säuren ebenso wie vom Komplexbildner EDTA eine demineralisierende Wirkung auf den Zahnschmelz aus. Dies gilt auch für die eigenen Haftvermittler. Alkalische Medien, die keinen Komplexbildner wie EDTA enthalten, zeigen keinen entkalkenden Einfluß.

Für alle Konditionierungsmittel, die demineralisierend wirken, gilt, daß das Ausmaß der Zerstörung, welches sie hervorrufen, wesentlich von ihrer Konzentration bzw. Säurestärke sowie von der Einwirkdauer abhängt.

Säuren erzeugen im Oberflächenschmelz je nach Ort des Angriffes verschiedene Ätzmuster. In Säge- und Bruchflächen werden die Schmelzprismen freigelegt, so daß ihr Verlauf deutlich erkennbar wird. Nach einer bestimmten Einwirkzeit erfolgt die Demineralisierung nicht mehr entlang bevorzugter Richtungen, sondern flächenhaft.

Künstliche kariöse Läsionen können am besten durch die schwächeren organischen Säuren erzeugt werden.

Die Polyacrylsäure scheint hinsichtlich ihrer demineralisierenden Wirkung eine Sonderstellung einzunehmen. Der Abtrag erfolgt hier mehr flächenhaft. Dies trifft auch für die durch EDTA hervorgerufenen Entkalkungen zu, die sich deutlich von denen der Säuren unterscheiden. Das EDTA wirkt erst ab pH-Werten von 9 demineralisierend. Alkalische Lösungen von Polyacrylsäure zeigen keine zerstörenden Eigenschaften.

Eine demineralisierende Wirkung von den eigenen in ihrer vollständigen Zubereitung angewandten Haftmitteln ist nahezu nicht zu beobachten gewesen. Dies bedeutet, daß sich diese Zubereitungen so gut wie nicht zerstörend auf den Zahnschmelz auswirken und somit besonders interessante Substanzen sein könnten. In Abschnitt 8.3.1 wird untersucht werden, ob diese Haftmittel auch ohne vorherige Säureanwendung eine Haftung zum Zahnschmelz besitzen.

7.4 Konditionierung des Dentins

Die Zahl der Untersuchungen hinsichtlich der Auswirkungen von Konditionierungsmitteln auf das Dentin ist nicht so groß wie beim Zahnschmelz. Dies hat seinen Grund sicher darin, daß im wesentlichen nur eine zahnmedizinische Forschungsrichtung, nämlich die konservierende Zahnmedizin großes Interesse an Konditionierungsmethoden des Dentins hat. In diesem Zusammenhang sind vor allem zwei Aspekte zu nennen:

- die Reinigung des Dentins von der Smear Layer vor Legen der Unterfüllung bzw. Füllung [9, 11, 13, 24, 57, 64, 66, 105] sowie, dadurch bedingt, auch
- ein Herstellen bzw. Verbessern der Haftung zwischen Zement bzw. Adhäsiv und Dentin [6, 11, 19, 23, 52, 54, 76, 81, 104].

Eine sehr umfassende Übersicht zu diesem Thema ist auch bereits von uns gegeben worden [43].

Da Aufbau und Struktur des Dentins, die grundsätzlich verschieden zum Zahnschmelz sind (siehe Abschnitt 4.3.2.1), sich sehr gut an

Dünnschliffe, Sägeschnitten und Bruchgefügen auch ohne den Einsatz von Konditionierungsmitteln untersuchen lassen, haben nur wenige Morphologen die Konditionierung als Untersuchungsmethode eingesetzt [3, 41, 46, 53, 95].

Die detaillierte Erforschung des Dentins hat ebenso wie die des Zahnschmelzes mit der Verbreitung des Rasterelektronenmikroskopes in den fünfziger Jahren eingesetzt. Besonders in Verbindung mit den Dentin-Haftsyste men hat die Konditionierung des Dentins gegenwärtig wieder große Bedeutung erlangt. Aber auch hinsichtlich der Säure-Ätz-Technik (Ätzung des Zahnschmelzes) ist die Frage der Folgen einer ungewollten Kontamination des Dentins mit Säuren von Interesse.

Betrachtet man den Aufbau des Dentins, wie er in Abschnitt 4.3.2.1 erläutert worden ist, so wird deutlich, daß bei einer Konditionierung des Dentins mit entkalkenden Mitteln wie Säuren oder Komplexbildnern keine regelmäßigen Ätzmuster entstehen können wie sie vom Schmelz her bekannt sind. Dies liegt daran, daß im Dentin keine geordneten Prismenstrukturen vorhanden sind. Trotz allem erzeugen die Konditionierungsmittel eine charakteristische Zerstörung der Dentinoberfläche. Die hier zu beobachtenden Vorzugsrichtungen verlaufen parallel zum stark mineralisierten peritubulären Dentin, was als Eröffnung der Tubuli bezeichnet wird [41]. Im weniger stark mineralisierten intertubulären Dentin ist nur eine Aufrauung erkennbar. Ebenso wie beim Schmelz hängt das Ausmaß der Zerstörung von Art, Konzentration und pH-Wert sowie der Einwirkdauer der Konditionierungsmittel ab.

Die Tabelle 7.4-1 gibt eine Übersicht über alle uns bekannt gewordener Arbeiten, die sich mit der Konditionierung des Dentins mit Säuren und Komplexbildnern beschäftigen.

Auch wir sind der Frage der Dentin-Konditionierung intensiv nachgegangen, um mögliche Haftungsmechanismen zu erkennen.

Tab. 7.4-1: Untersuchungen über Einflüsse von Konditionierungsmitteln auf das Dentin.

Mineralsäuren	Organische Säuren	Komplexbildner
Phosphorsäure 3, 6, 9, 13, 14, 19, 23, 43, 54, 66, 76, 81, 103	Ameisensäure 11, 41, 46	EDTA 6, 43, 44, 52, 57, 76, 81
Salpetersäure 6, 95	Milchsäure 13, 66	
Oxalsäure 6	Zitronensäure 13, 24, 54, 64, 66, 103 - 105,	
Salzsäure 52a	Brenztraubensäure 6	
	Essigsäure 52	
	Polyacrylsäure 9, 43, 66, 76	
	Aminosäuren 6	

7.4.1 Konditionierung mit Säuren

In der nachfolgenden Untersuchung sind zur Konditionierung der Zahnscheiben folgende Säuren zum Einsatz gekommen:

35 %ige H_3PO_4 (Firma Merck)

10 %ige Polyacrylsäure, pH 2 (Degapas 8105S, Firma Degussa)

Der Säureangriff auf das Dentin macht sich bei der ersten Betrachtung in einer Erweiterung der Öffnung der Tubuli bemerkbar. Wie Abschnitt 4.3.2.1 zu entnehmen ist, weisen die Kanälchen, die in ungeätzten Dentinbereichen liegen einen Durchmesser von ca. 1 μm auf. In den geätzten Dentinbereichen werden die Tubuli hingegen durch den Demineralisationsvorgang bis zu Durchmessern über 2 μm geöffnet. Die Abbildungen 7.4.1-1 bis 7.4.1-5 zeigen mit Phosphorsäure geätzte Dentinoberflächen, wobei der Säureangriff einmal parallel (Abbn. 7.4.1-4 und 7.4.1-5), das andere Mal senkrecht (Abbn. 7.4.1-1 bis 7.4.1-3) zum Verlauf der Tubuli stattgefunden hat.

Ein initiales Stadium dieses Entkalkungsprozesses, wie es in Abb. 7.4.1-1 gezeigt wird, macht deutlich, daß der Säureangriff am dicht mineralisierten peritubulären Dentin die größten Zerstörungen hervorruft. Hierbei löst sich die Kollagenmatrix, die die Innenwand des peritubulären Dentins auskleidet, vom intertubulären Dentin ab.

Ist die Entkalkung des peritubulären Dentins vollständig, so ist, wenn sorgfältig entwässert und getrocknet wurde, ein Kollagenfasergeflecht in den geöffneten Tubuli erkennbar (Abbn. 7.4.1-2 und 7.4.1-3), welches durchaus nichts mit Odontoblastenfortsätzen zu tun hat. Noch besser zu sehen ist dieser Vorgang an entkalkten Bruchgefügen, die parallel zum Verlauf der Tubuli angelegt sind (Abbn. 7.4.1-4 und 7.4.1-5). Die mineralischen Anteile des peritubulären Dentins sind vollständig herausgelöst; der Raum zwischen den Innenwandungen der Dentinkanälchen, welche aus Kollagenfasern bestehen, und dem intertubulären Dentin ist leer. Der Durchmesser des inneren Kollagenstranges ist ca. 1 μm und liegt damit in der Größenordnung des Durchmessers der ungeätzten Tubuli.

Der Säureangriff auf das viel weniger dicht mineralisierte intertubuläre Dentin macht sich nur in einer Aufrauung der Dentinoberfläche bemerkbar (Abbn. 7.4.1-2 bis 7.4.1-5). Dies ist nicht verwunderlich, da nach Auflösung des Hydroxylapatites immer noch ca. 50 % der Oberfläche, die aus säureunlöslichen Kollagenfasern besteht, intakt bleibt. Die Abbildungen 4.3.2.1-3 und 7.4.1-6 zeigen die faserige Struktur des intertubulären Dentins, die in einem Riß, der vor dem Ätzen entstanden sein muß, aufzufinden war. Am linken unteren Rand von Abbildung 4.3.2.1-3 sind die durch das Sägen gleichmäßig abgeschnittenen Kollagenfasern sichtbar. Für die Dicke dieser Kollagenfasern kann ca. 0,1 μm angegeben werden.

Bei einer Verlängerung der Einwirkdauer der 35 %igen H_3PO_4 von 3 auf 30 Minuten ist eine stärkere Entkalkung des intertubulären Dentins kaum sichtbar. Dies ist nicht überraschend, da, wie bereits erwähnt, das organische Kollagenfasergeflecht etwa die Hälfte des Raumes einnimmt. Die Rauigkeit der Oberfläche des intertubulären Dentins hat aber wohl zugenommen, da die Ätzung weiter in die Tiefe fortgeschritten ist (Abb. 7.4.1-7 und 7.4.1-8).

Die demineralisierende Wirkung der Phosphorsäure auf das Dentin ist sehr stark. In diesem Zusammenhang kann davon ausgegangen werden, daß sowohl Mineralsäuren als auch organische Säuren in prinzipiell gleicher Weise die Dentinoberfläche angreifen. Diese Annahme wird auch durch die Literatur bestätigt.

Eine gewisse Sonderstellung könnte auch die Polyacrylsäure einnehmen, wie es auch bei der Konditionierung des Zahnschmelzes beobachtet wurde [42]. Die demineralisierende Wirkung der Polyacrylsäure auf das Dentin ist auch unter dem Aspekt des Einsatzes der

Polyalkenoat-Zemente (Glasionomer-Zemente) als Unterfüllungs- bzw. Festsetzungsmaterial von Interesse. Bei der Diskussion geeigneter Substanzen zur Entfernung der Smear Layer (siehe Abschnitt 4.3.2.2) spielt die Polyacrylsäure ebenso eine Rolle.

Die Abbildungen 7.4.1-9 und 7.4.1-10 zeigen eine Dentinoberfläche, die 3 Minuten lang mit einer 10 %igen Polyacrylsäure, pH 2, behandelt wurde. Die Entkalkung des peritubulären Dentins und damit die Eröffnung der Tubuli ist deutlich erkennbar.

Die Abbildungen 7.4.1-11 bis 7.4.1-13 zeigen Dentinoberflächen, die 60 Minuten lang mit der oben genannten Polyacrylsäure behandelt wurden. Hier sind die Entkalkungseffekte deutlich stärker. Darüberhinaus sind hier auch Ablagerungen klar erkenntlich. Es könnte sich dabei eventuell um Rückstände der Polyacrylsäure handeln, die aufgrund ihrer vielen Carboxylgruppen eine adhäsive Tendenz über Wasserstoffbrückenbindungen zum Kollagen haben sollte.

Die Demineralisierung, die durch die Polyacrylsäure ausgelöst wird, verläuft gleich wie die durch Phosphorsäure ausgelöste, nur schonender, was aus obigen Untersuchungen sowie aus Literaturangaben, wonach nach 5 Sekunden Einwirkdauer keine Öffnung der Dentintubuli beobachtet werden kann [9], deutlich wird.

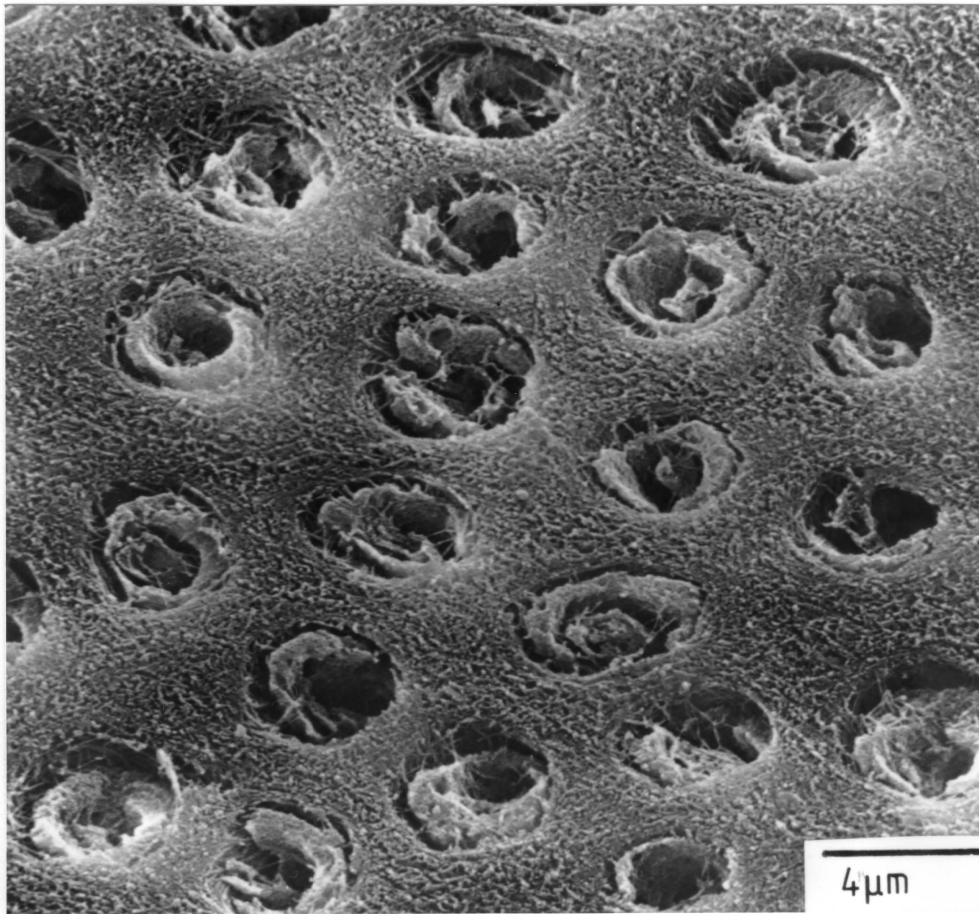


Abb. 7.4.1-1: Sägefläche im Dentin senkrecht zum Verlauf der Tubuli, schwach geätzt. Vergrößerung 5000 fach. Peritubuläres Dentin ist nur schwach angelöst bzw. entkalkt.

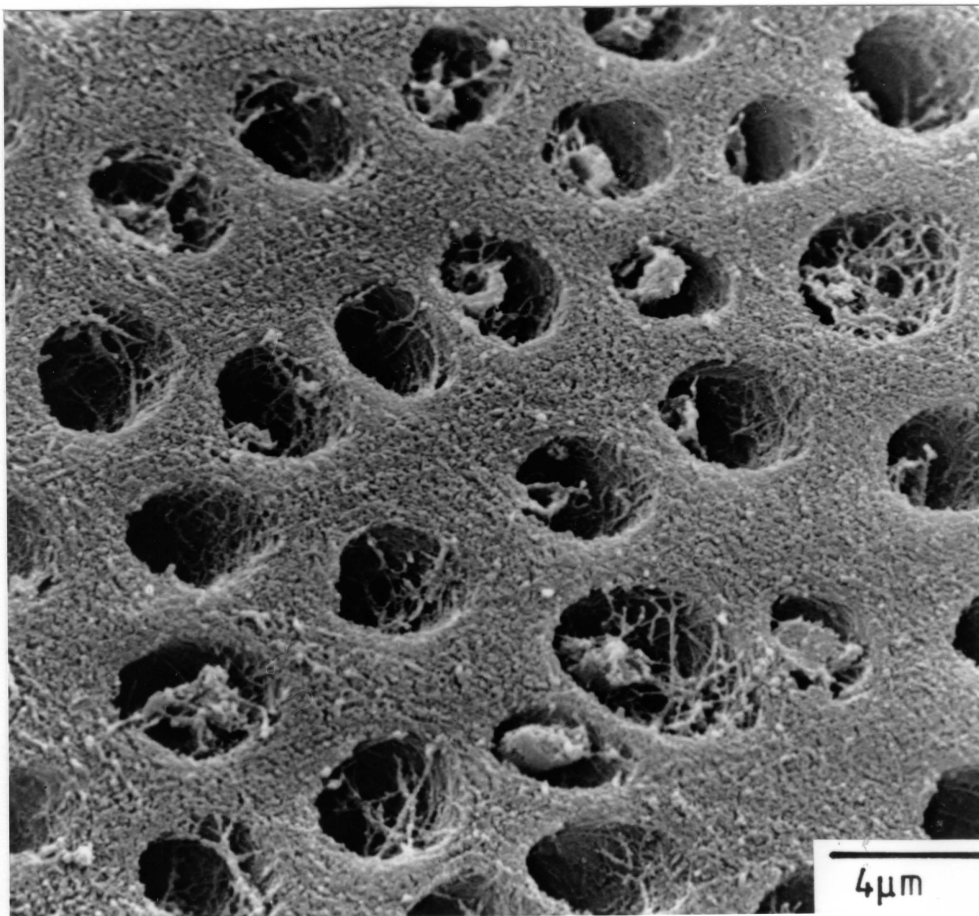


Abb. 7.4.1-2: Sägefläche durch das Dentin senkrecht zum Verlauf der Tubuli, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 5000 fach. Peritubuläres Dentin ist vollständig herausgelöst, intertubuläres Dentin ist angerauht, Kollagenfasern in den Tubuli.

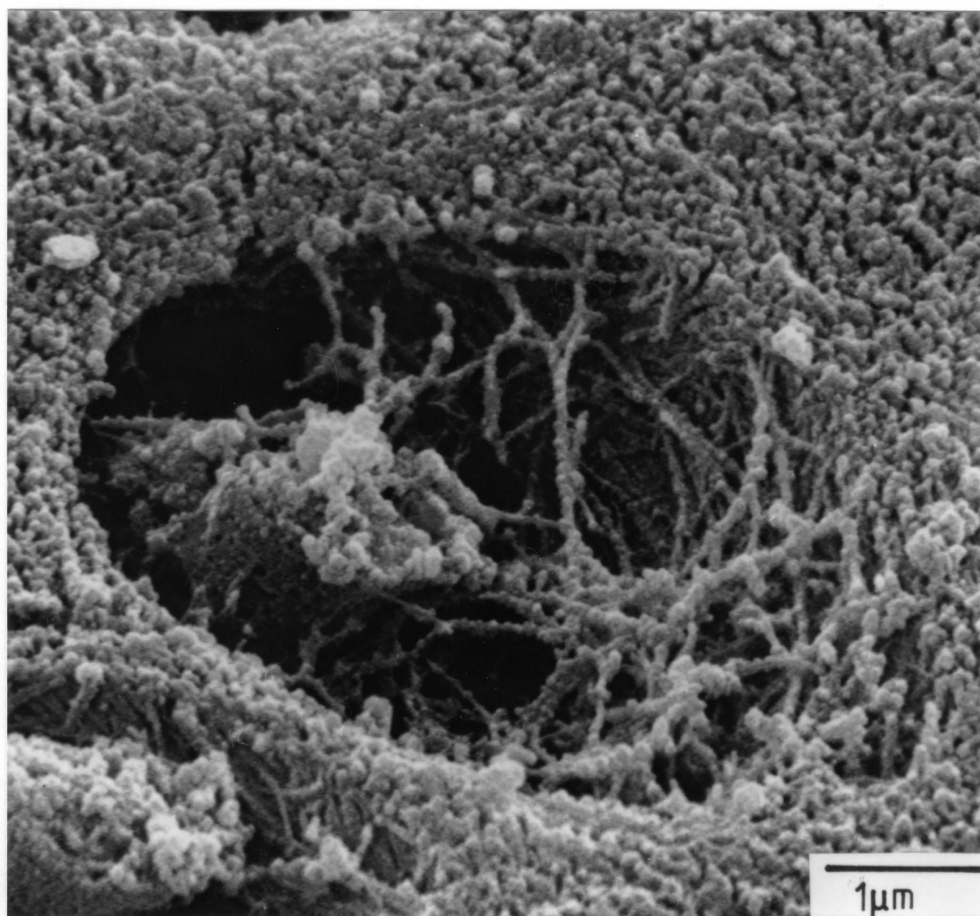


Abb. 7.4.1-3: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.4.1-2, jedoch Vergrößerung 20000 fach.

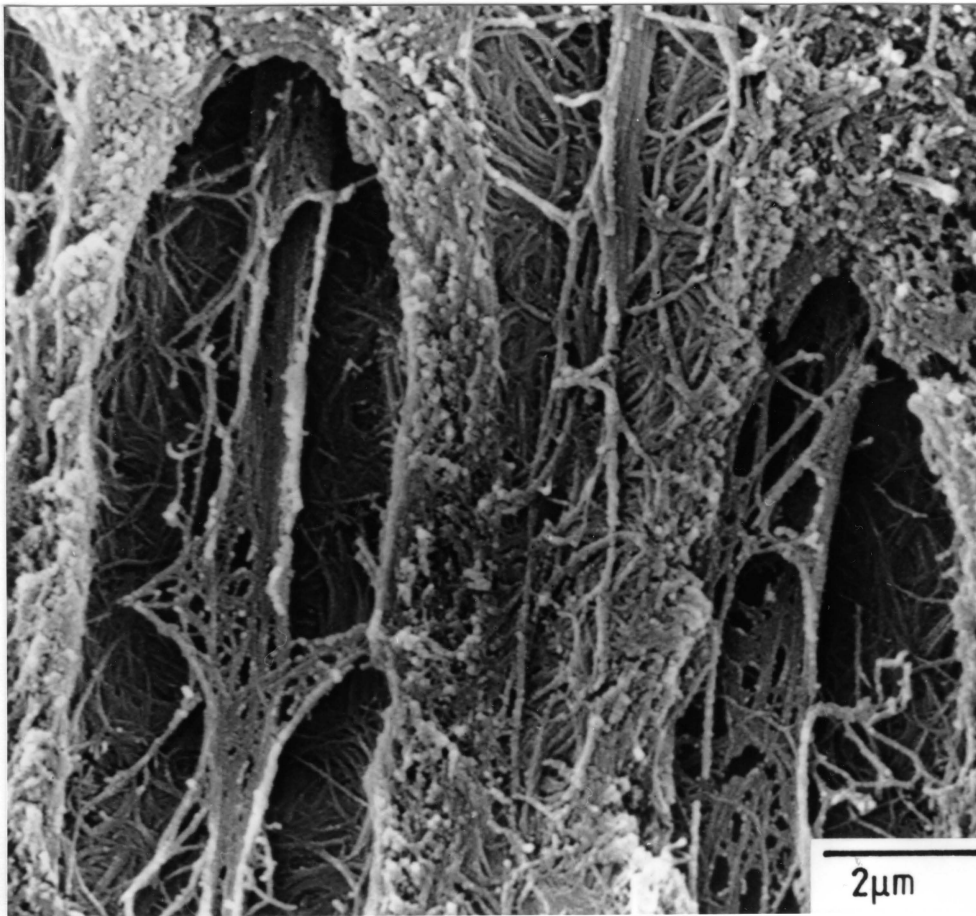


Abb. 7.4.1-4: Bruchgefüge parallel zum Verlauf der Dentintubuli, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 10000 fach. Peritubuläres Dentin ist vollständig herausgelöst, die Kollagenfaserwänden der Tubuli zeigen sich als Röhren, die mit dem intertubulären Dentin über Faserstränge verbunden sind. Intertubuläres Dentin ist angerauht.

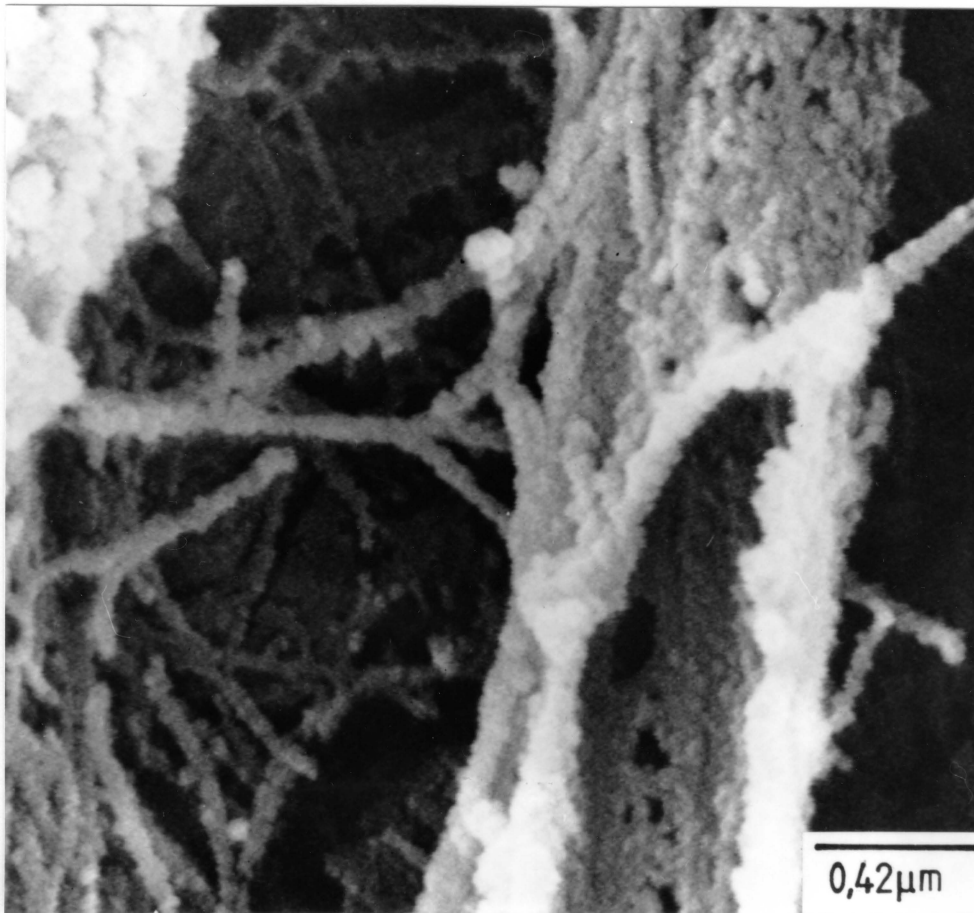


Abb. 7.4.1-5: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.4.1-4, jedoch Vergrößerung 48000 fach.

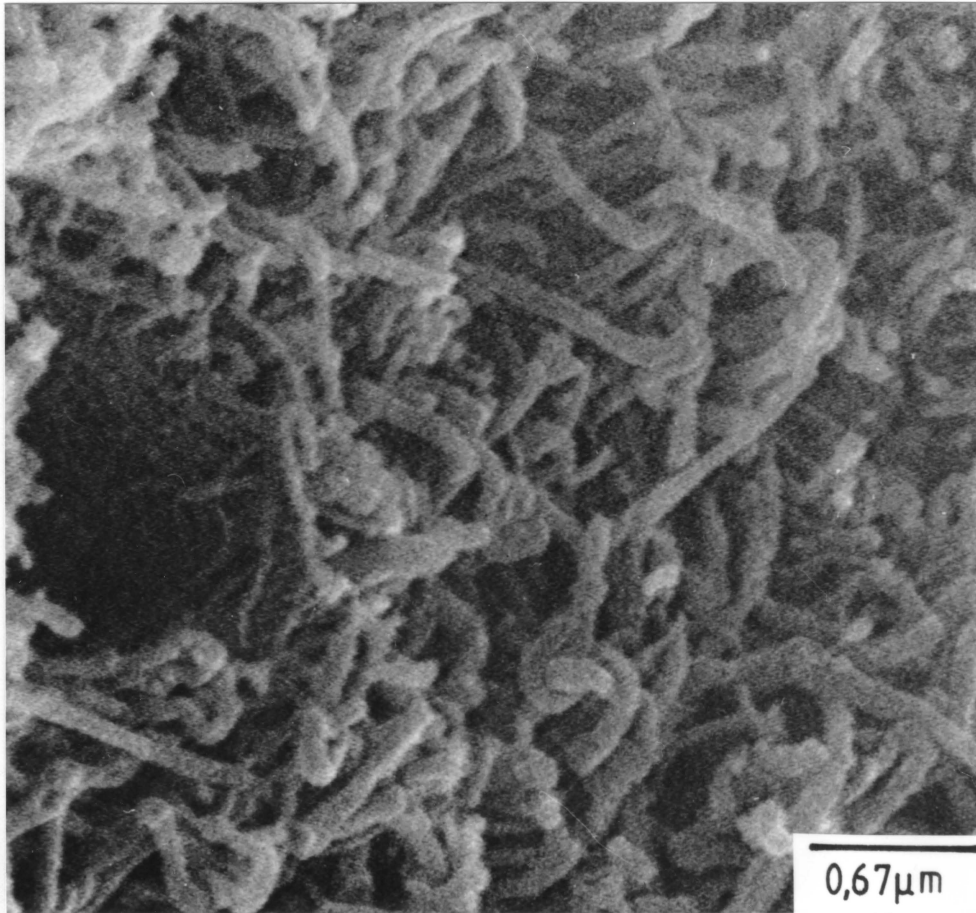


Abb. 7.4.1-6: Kante einer Sägefläche zu einem Bruchgefüge im Dentin, 3 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 30000 fach. Im Bruchgefüge, das vor dem Ätzen entstanden sein muß, ist die Faserstruktur des intertubulären Dentins gut erkennbar. An der Kante zur Sägefläche sind die durch das Sägen abgeschnittenen Kollagenfasern gut sichtbar.

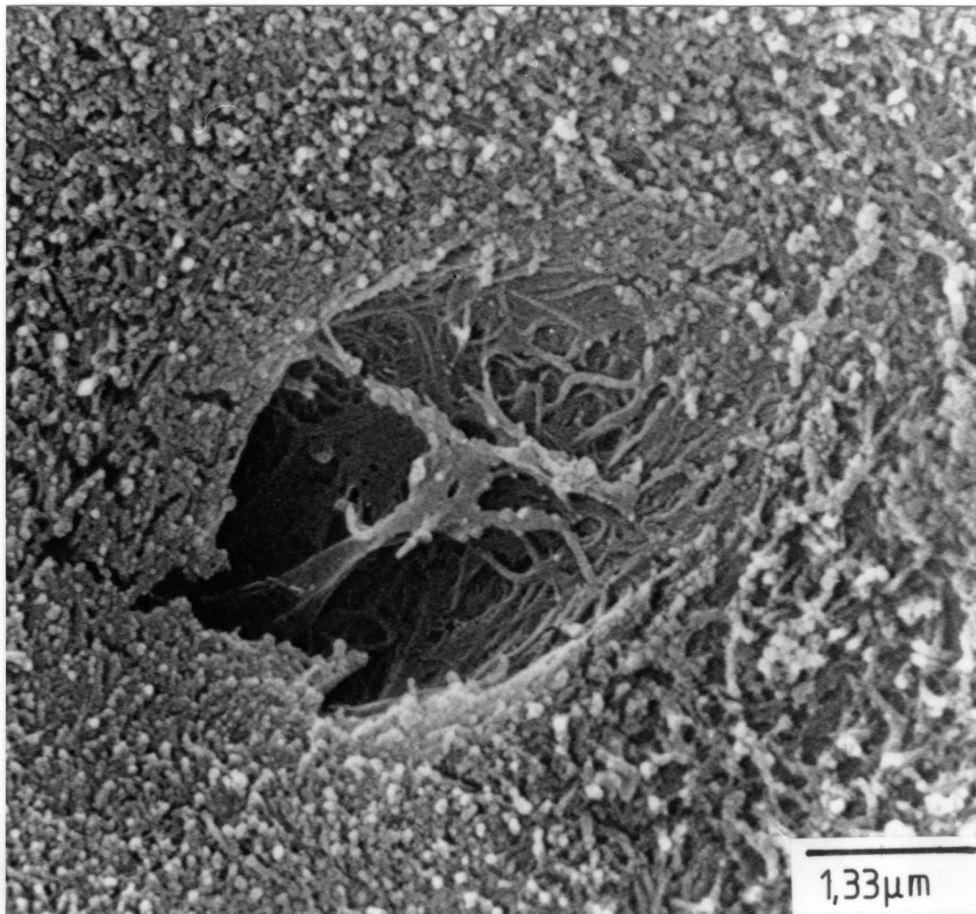


Abb. 7.4.1-7: Sägefläche im Dentin senkrecht zum Verlauf der Tubuli, 30 Minuten geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 . Vergrößerung 15000 fach. Peritubuläres Dentin vollständig herausgelöst, intertubuläres Dentin extrem stark aufgerauht.

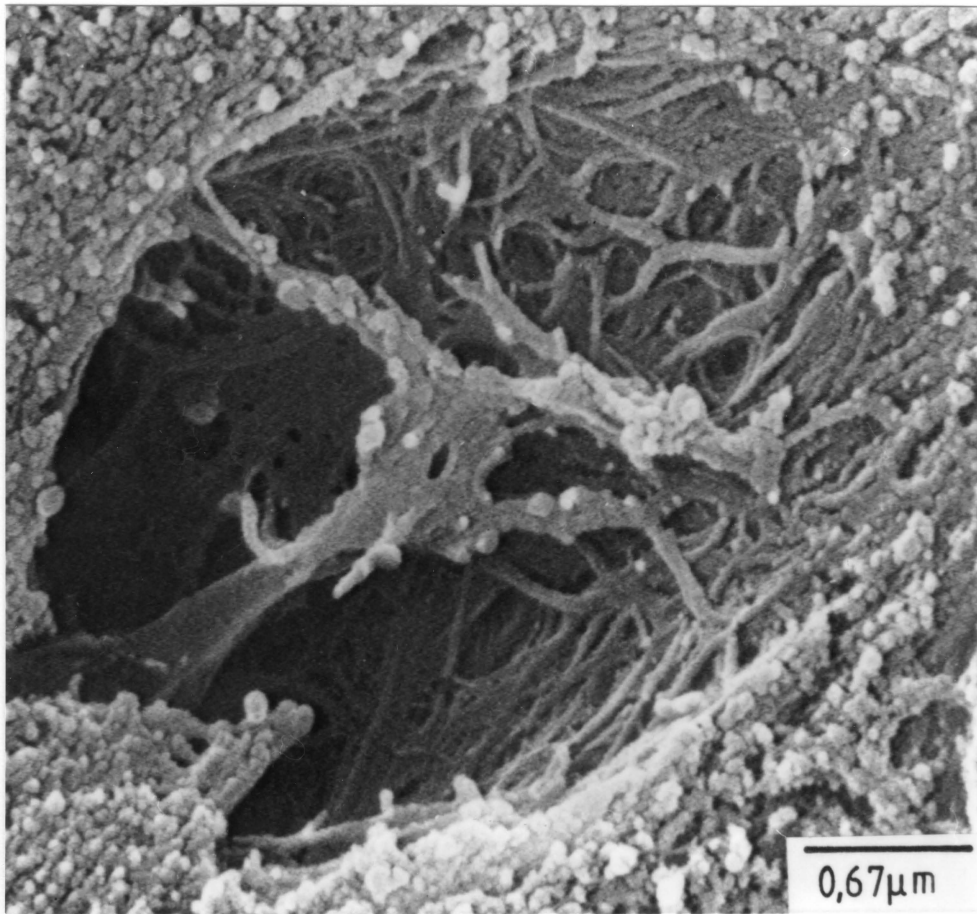


Abb. 7.4.1-8: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.4.1-7, jedoch Vergrößerung 30000 fach.

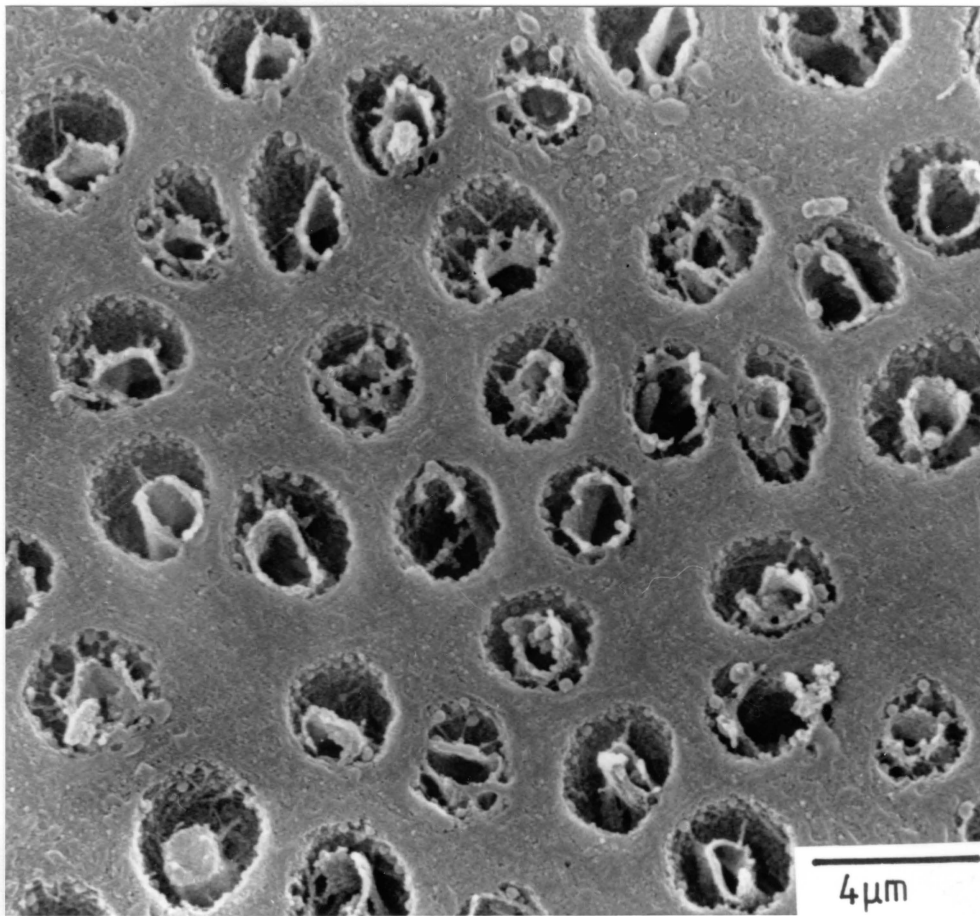


Abb. 7.4.1-9: Sägefläche im Dentin senkrecht zum Verlauf der Tubuli, 3 Minuten geätzt mit 10 %iger Polyacrylsäure, pH 2. Vergrößerung 5000 fach. Tubuli sind eröffnet, peritubuläres Dentin ist herausgelöst.

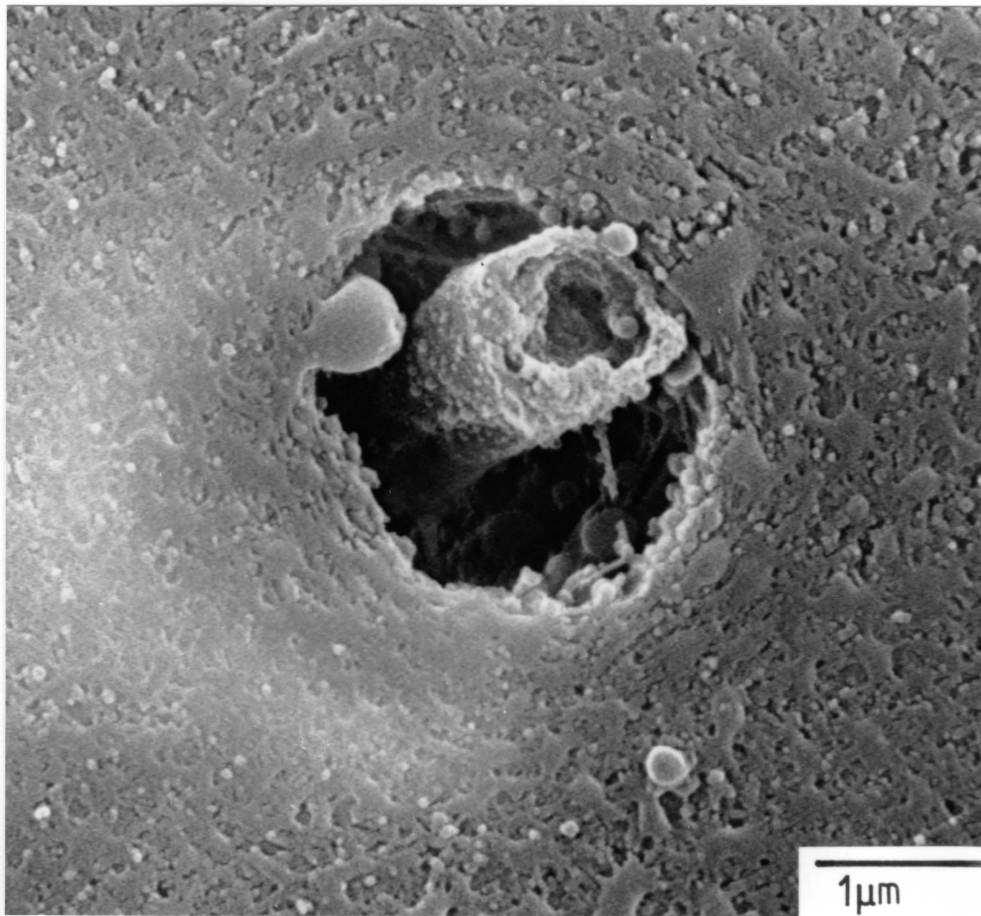


Abb. 7.4.1-10: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.4.1-9, jedoch Vergrößerung 20000 fach.

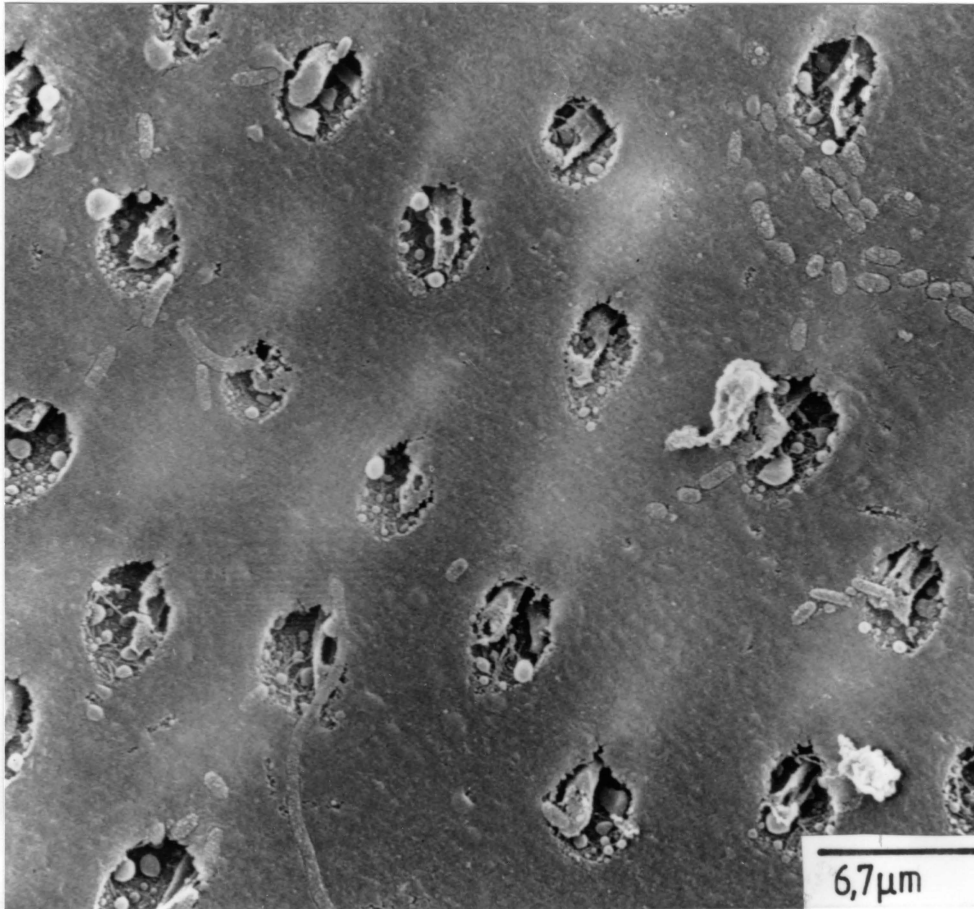


Abb. 7.4.1-11: Sägefläche im Dentin senkrecht zum Verlauf der Tubuli, 60 Minuten geätzt mit 10 %iger Polyacrylsäure, pH 2. Vergrößerung 3000 fach. Peritubuläres Dentin herausgelöst, intertubuläres Dentin kaum aufgerauht, Ablagerungen sichtbar.

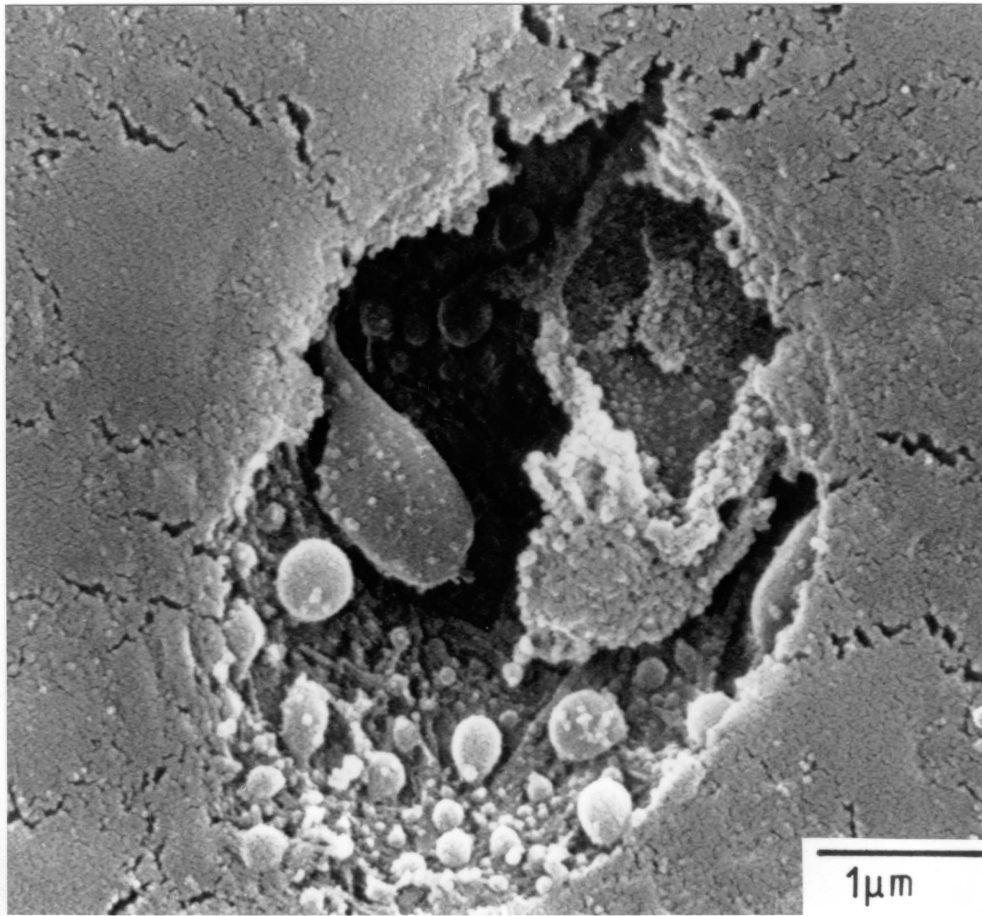


Abb. 7.4.1-12: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.4.1-11, jedoch Vergrößerung 20000 fach.

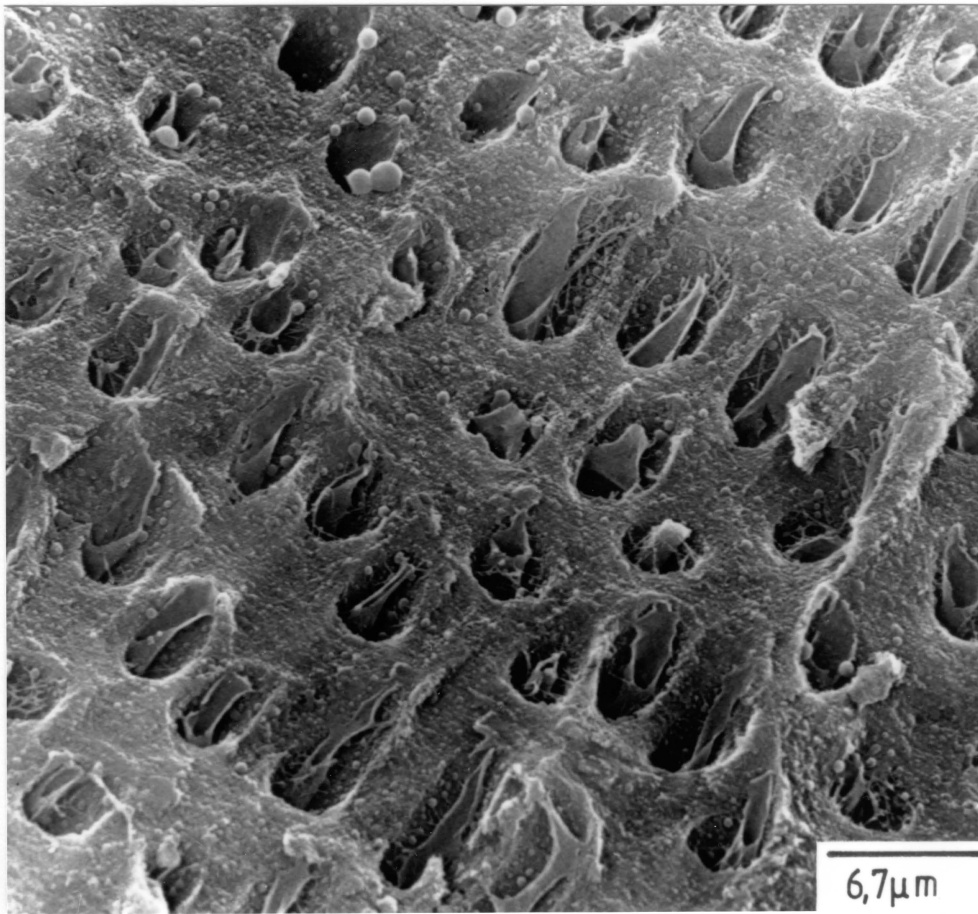


Abb. 7.4.1-13: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.4.1-11, jedoch andere Stelle. Vergrößerung 3000 fach.

7.4.2 Konditionierung mit Basen

Da die demineralisierende Wirkung von Komplexbildnern im alkalischen Bereich untersucht wurde, mußte ebenfalls geklärt werden, welchen Einfluß die Natronlauge, welche zur Einstellung des pH-Wertes verwendet wurde, auf das Dentin hat.

Hierzu wurden Zahnscheiben 60 Minuten lang in eine 1,2 molare NaOH-Lösung mit einem pH-Wert von 13,5 gelegt. Nach Abspülen, Entwässern und Trocknen wurden die Proben rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Auffällig war hierbei die Tatsache, daß es im Bereich des intertubulären Dentins sowie an den Innenwandungen der Dentintubuli zu Ablagerungen kommt, deren Natur nicht identifiziert werden konnte. Die ist deshalb auffällig, da diese Ablagerungen nicht bzw. kaum in den höher mineralisierten Zonen des peritubulären Dentins und des Schmelzes beobachtet wurden. Das peritubuläre Dentin blieb nahezu systematisch frei von Auflagerungen (Abbn. 7.4.2-1 bis 7.4.2-3).

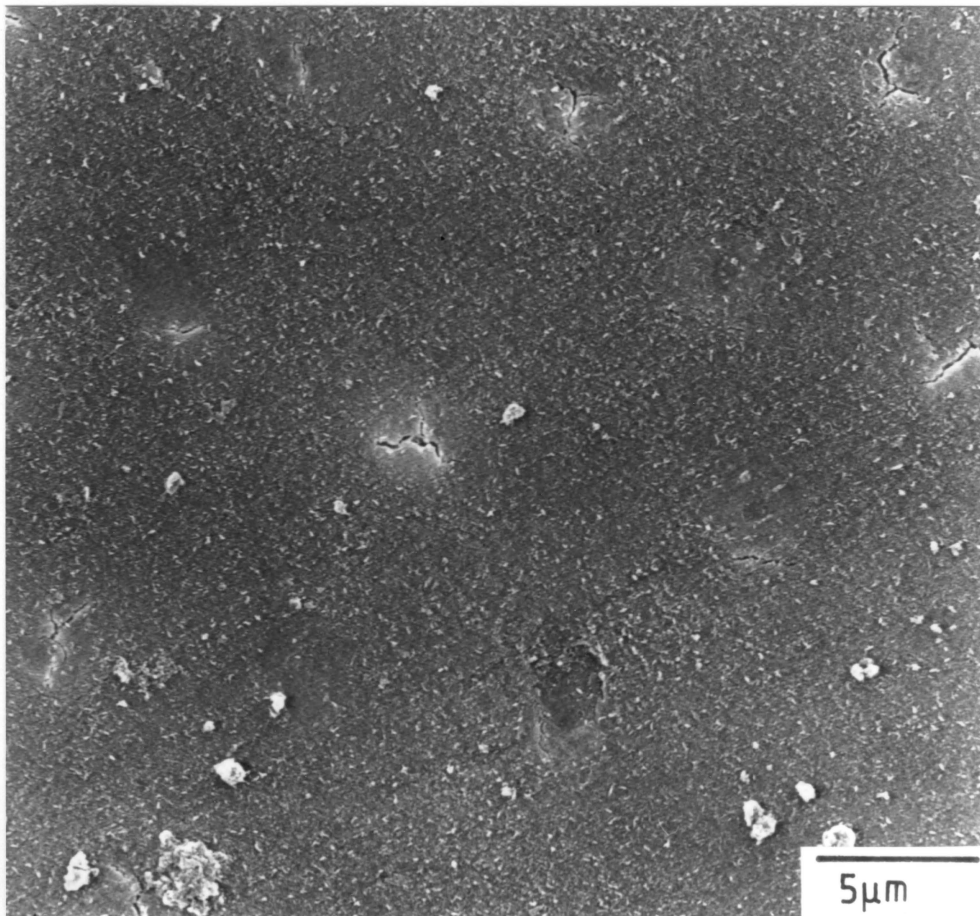


Abb. 7.4.2-1: Sägefläche im Dentin senkrecht zum Verlauf der Tubuli, 60 Minuten behandelt mit einer 1,2 molaren NaOH-Lösung, pH 13,5. Vergrößerung 4000 fach. Keine Demineralisationen sichtbar. Allerdings bevorzugte Ablagerungen im Bereich des intertubulären Dentins.

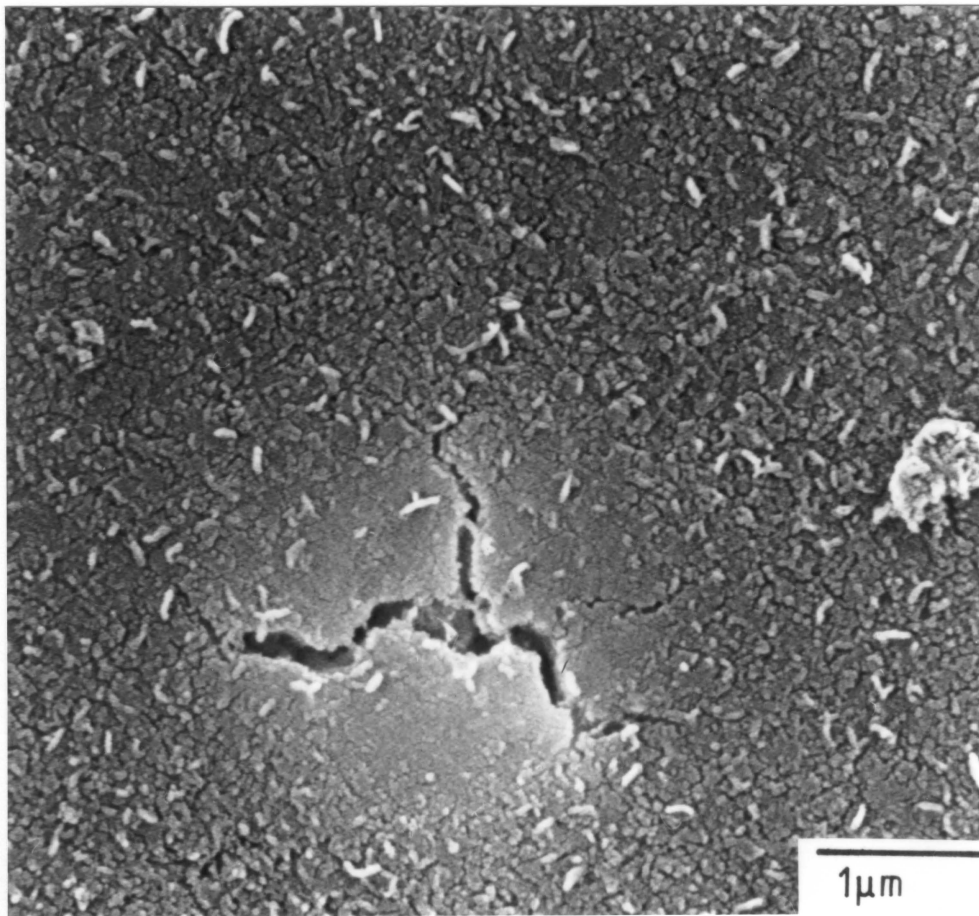


Abb. 7.4.2-2: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.4.2-1, jedoch Vergrößerung 20000 fach.

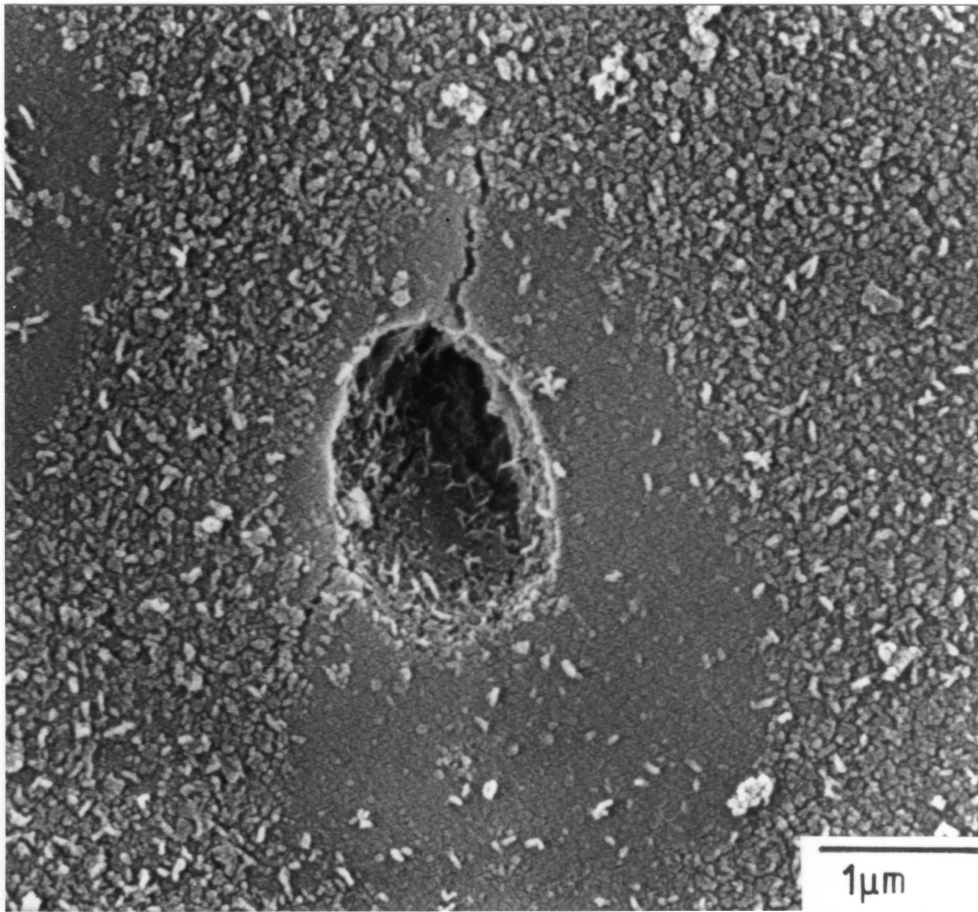


Abb. 7.4.2-3: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.4.2.-1, jedoch andere Stelle. Vergrößerung 20000 fach.

7.4.3 Konditionierung mit Komplexbildnern

Um den konditionierenden Einfluß der Komplexbildner zu untersuchen, wurden folgende Substanzen eingesetzt:

- 0,5 molare Lösung des Dinatriumsalzes von EDTA (Ethylen-Diamin-Tetraacetat), die mit 1,2 molarer NaOH auf einen pH-Wert von 13,1 eingestellt worden war.

- 10 %ige Polyacrylsäure (Degapas 8105S, Firma Degussa), die mit 1,2 molarer NaOH auf einen pH-Wert von 13,3 eingestellt wurde.

Die Untersuchung der demineralisierenden Wirkung von EDTA ist deshalb von Bedeutung, da auch sie zur Entfernung der Smear Layer, d. h. zur Reinigung des Dentins, häufig verwendet wird (siehe Tabelle 7.4-1).

Alle Untersuchungen kommen jedoch zu dem Ergebnis, daß EDTA zwar die Dentinoberfläche reinigt, gleichzeitig aber einen so starken demineralisierenden Effekt hat, daß es bereits nach 60 Sekunden zu einer Auflösung des peritubulären Dentins und zu einer weiten Öffnung der Tubuli kommt. Eine signifikante Pulpentoxizität des EDTA konnte allerdings nicht festgestellt werden [57].

Da alle Arbeiten des entkalkenden Einfluß des EDTA um pH-Werte von 7 beschreiben, haben wir diesen Einfluß bei einem pH-Wert von 13,1 untersucht, weil im stark alkalischen Bereich die komplexierende Wirkung am größten ist (siehe Abschnitt 7.3.3). Die Abbildungen 7.4.3-1 bis 7.4.3-3 zeigen, daß bereits nach 3 Minuten Einwirkdauer eine deutliche Aufräuhung des intertubulären sowie eine Auflösung

des peritubulären Dentins stattfindet. Im Bruchgefüge (Abb. 7.4.3-3) werden durch die Demineralisation die Kollagenfasern im peritubulären Dentin freigelegt. Nach 60 Minuten Behandlungszeit ist die Entkalkung bereits sehr weit fortgeschritten (Abb. 7.4.3-4 und 7.4.3-5).

Überraschenderweise unterscheiden sich die demineralisierenden Wirkungen von Säuren und EDTA im in vivo und in vitro Versuch, was auf die Gegenwart des Dentinliquors in vivo zurückgeführt wird [66]. So sollen beispielsweise in vivo die lösenden Eigenschaften von EDTA größer sein als die der Säuren und umgekehrt.

Die einstündige Behandlung des Dentin mit alkalisch eingestellter Polyacrylsäure zeigt im Bereich des intertubulären Dentins noch stärkere Ablagerungen, als sie in Abschnitt 7.4.2 beschrieben wurden. Abbildung 7.4.3-6 macht dies ganz deutlich.

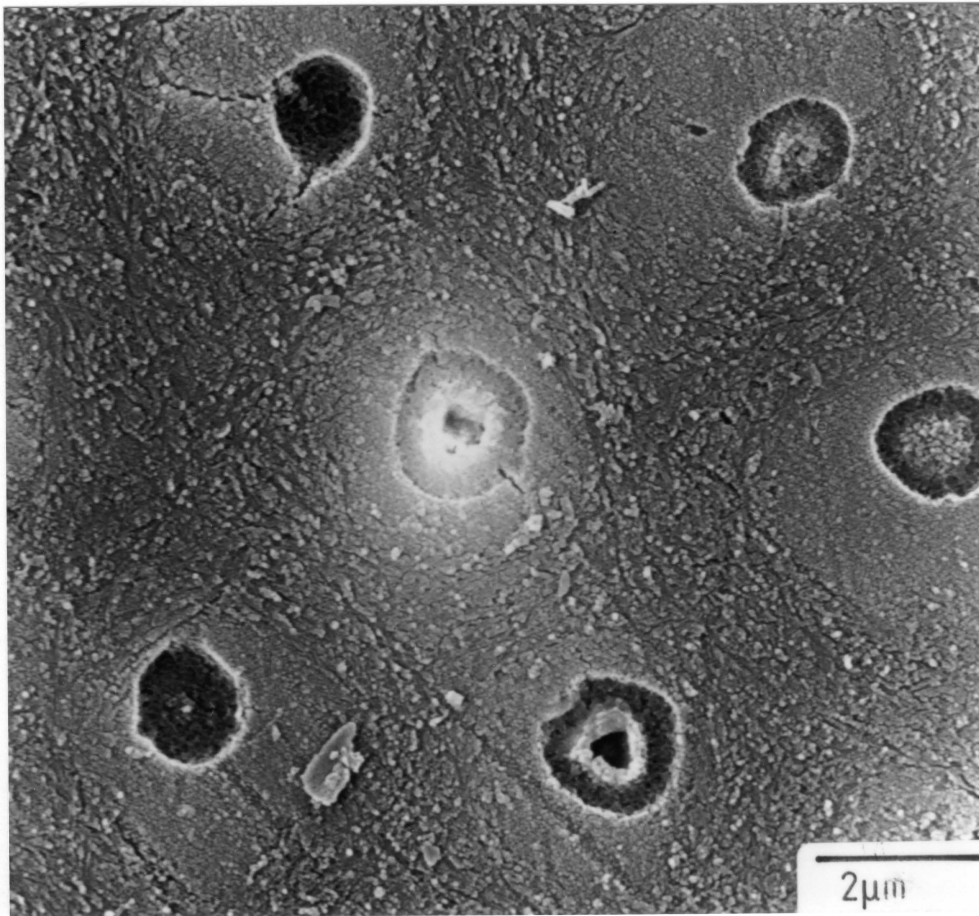


Abb. 7.4.3-1: Sägefläche im Dentin senkrecht zum Verlauf der Tubuli, 3 Minuten behandelt mit einer 0,5 molaren Lösung des Dinatriumsalzes von EDTA, eingestellt auf einen pH-Wert von 13,1. Vergrößerung 10000 fach. Entkalkung schwach aber sichtbar, bevorzugt im Bereich des peritubulären Dentins. Deutliche Ablagerungen im Bereich des intertubulären Dentins.

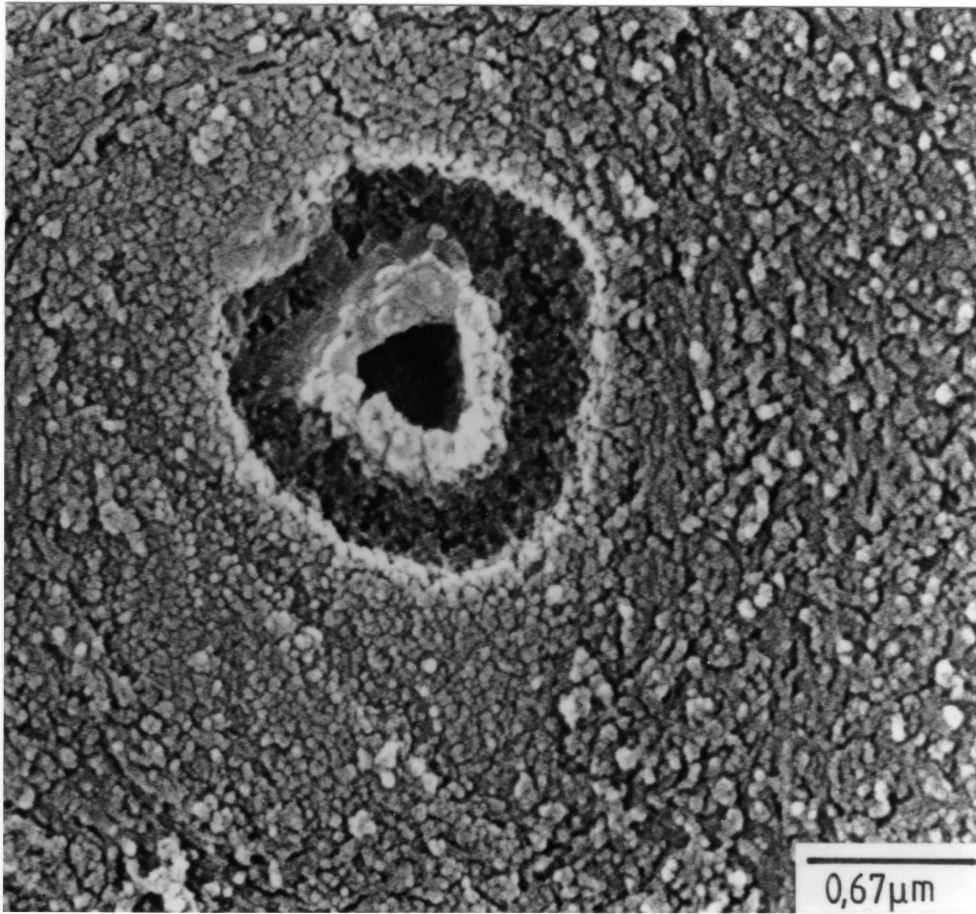


Abb. 7.4.3-2: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.4.3-1, jedoch Vergrößerung 30000 fach.

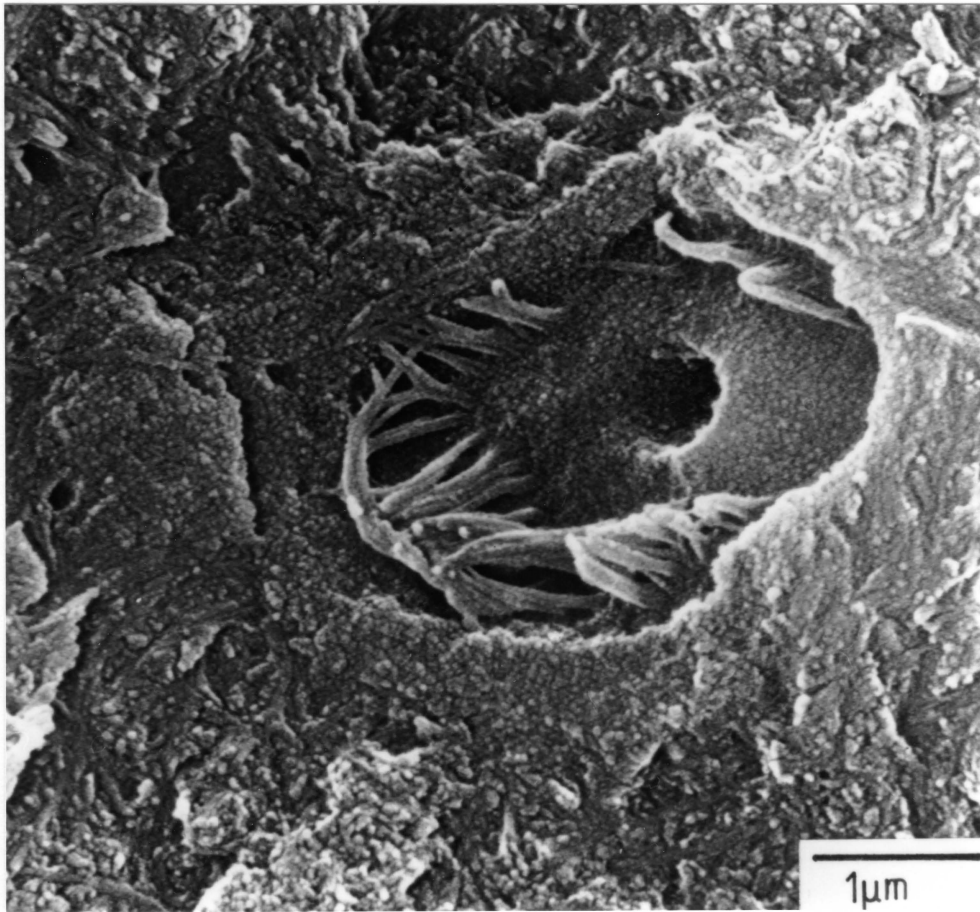


Abb. 7.4.3-3: Bruchgefüge im Dentin senkrecht zum Verlauf der Tubuli, 3 Minuten behandelt mit einer 0,5 molaren Lösung des Dinatriumsalzes von EDTA, eingestellt auf einen pH-Wert von 13,1. Vergrößerung 20000 fach. Entkalkung schwach aber sichtbar, bevorzugt im Bereich des peritubulären Dentins. .

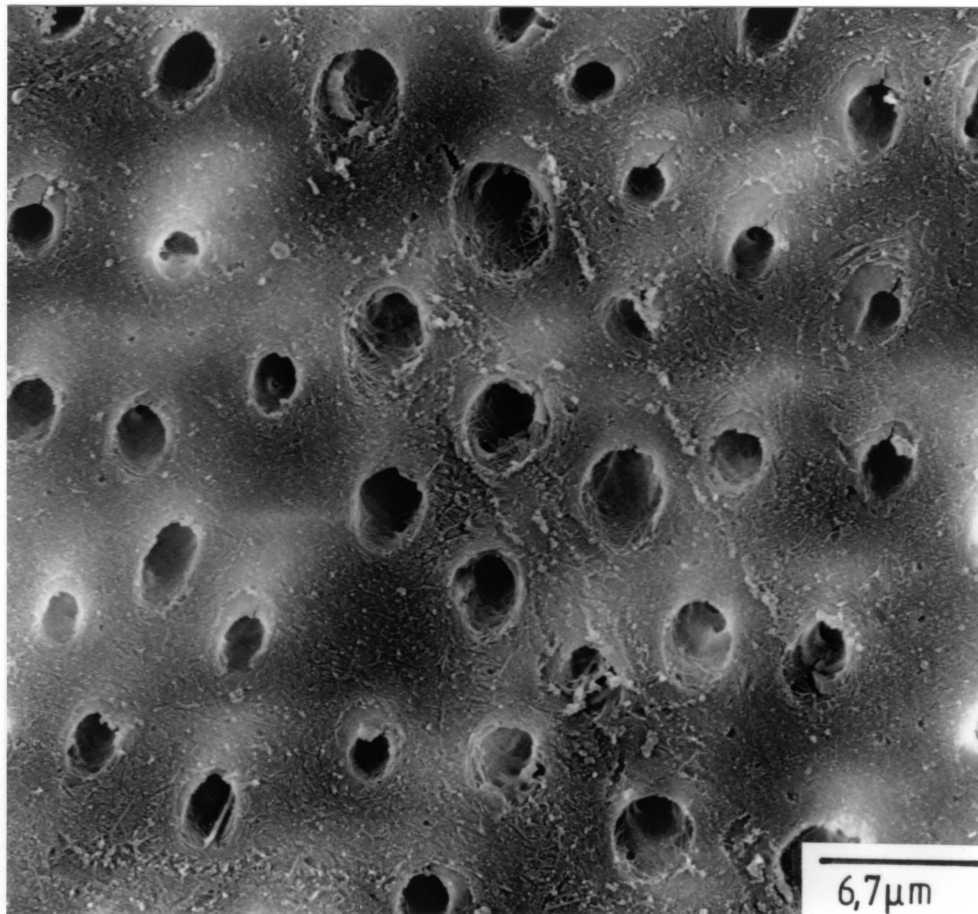


Abb. 7.4.3-4: Sägefläche im Dentin senkrecht zum Verlauf der Tubuli, 60 Minuten behandelt mit einer 0,5 molaren Lösung des Dinatriumsalzes von EDTA, eingestellt auf einen pH-Wert von 13,1. Vergrößerung 3000 fach. Entkalkung schwach aber sichtbar, bevorzugt im Bereich des peritubulären Dentins.

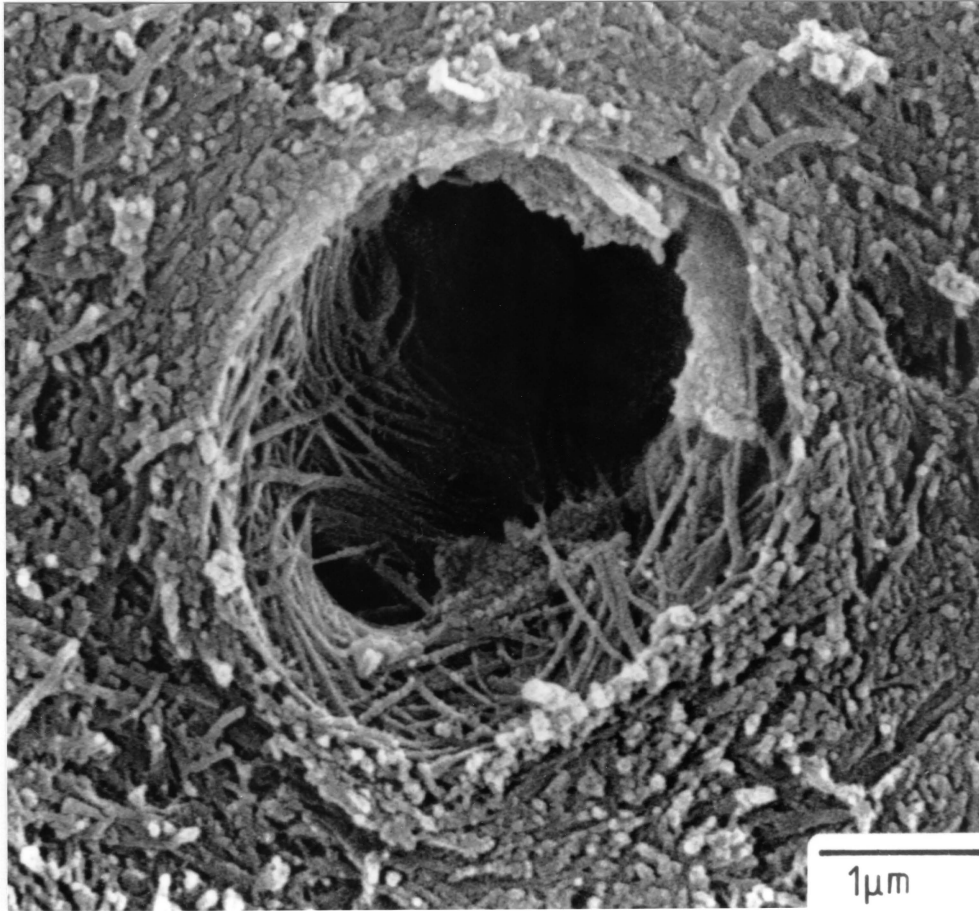


Abb. 7.4.3-5: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.4.3-4, jedoch Vergrößerung 20000 fach.

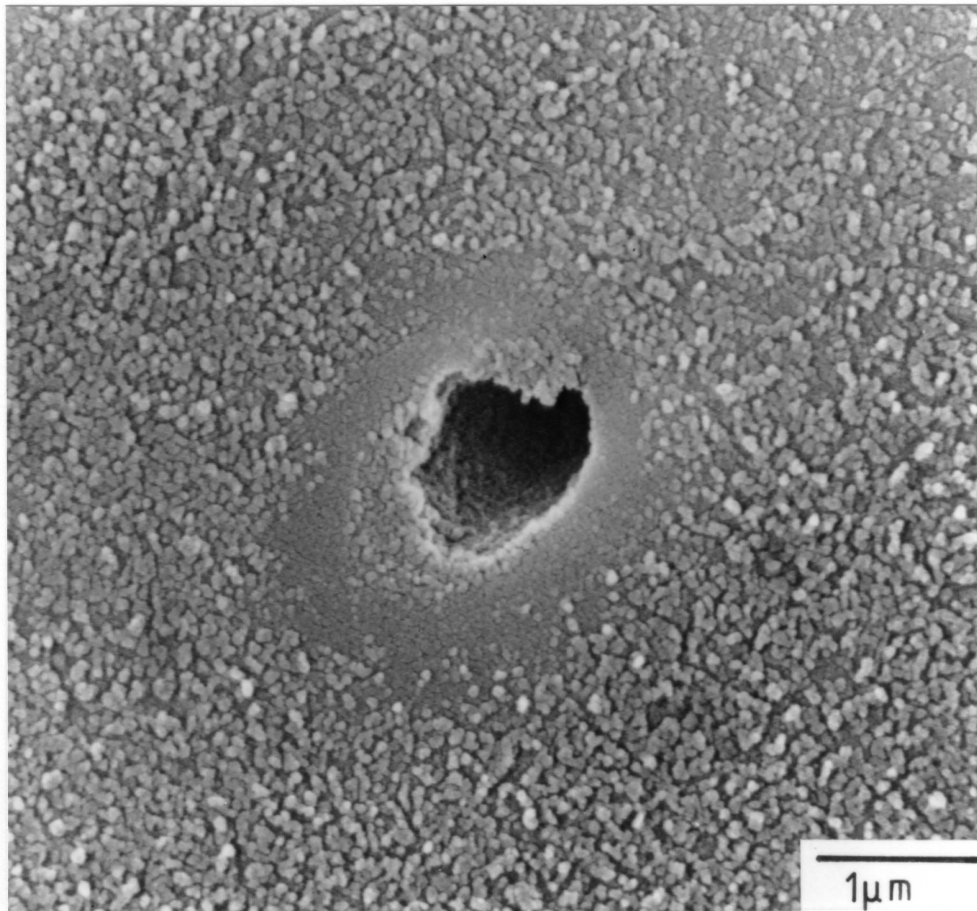


Abb. 7.4.3-6: Sägefläche im Dentin senkrecht zum Verlauf der Tubuli, 60 Minuten behandelt mit 10 %iger Polyacrylsäure, mit 1,2 molarer NaOH auf einen pH-Wert von 13,3 eingestellt. Vergrößerung 20000 fach. Keine Entkalkung aber starke Ablagerungen im Bereich des intertubulären Dentins sichtbar.

7.4.4 Konditionierung mit Bis-(methacryloyloxyethyl)-hydrogenphosphat

Die Konditionierung des Dentins erfolgte mit drei unterschiedlichen Zubereitungen des Phosphorsäureester-Haftmittels:

- 3 minütiges Behandeln mit dem reinen Phosphorsäureester, danach gut mit Wasser spülen.
- 3 minütiges Behandeln mit einer Emulsion bestehend aus gleichen Teilen Phosphorsäureester und Wasser, pH 0,9, danach gut mit Wasser spülen.
- 1 minütiges Behandeln mit der vollständigen Phosphorsäureester-Haftmittler-Zubereitung gemäß Abschnitt 6.3.2, danach gut spülen mit Aceton.

Nach allen drei Behandlungsarten wurde wie üblich entwässert und getrocknet. Die Behandlungsmethode 2 wurde deshalb gewählt, da in vivo stets Feuchtigkeit auf der Dentinoberfläche vorhanden ist, die auch aus den Tubuli als Dentinliquor herausquellen kann. Diese Feuchtigkeit könnte u. U. die Säureeigenschaften des Phosphorsäureesters verstärken.

Die Abbildungen 7.4.4-1 und 7.4.4-2 zeigen die Ergebnisse nach 3 minütiger Behandlung mit dem reinen Phosphorsäureester. Deutlich ist zu erkennen, daß die Substanz demineralisierende Wirkung auf das Dentin ausübt. Die Tubuli sind weit geöffnet und das peritubuläre Dentin ist vollständig herausgelöst. Die Oberfläche des intertubulären Dentins ist aufgerauht.

Interessant zu sehen ist in diesen Aufnahmen auch das Kollagenfasergeflecht in den Dentintubuli.

Die Auswirkungen der zweiten Behandlungsmethode sind in den Abbildungen 7.4.4-3 und 7.4.4-4 zu sehen. Auch hier sind die Dentintubuli geöffnet. Allerdings scheint die Entkalkung des peritubulären Dentins nicht so stark zu sein wie im ersten Fall. Das intertubuläre Dentin macht dagegen einen etwas stärker aufgerauhten Eindruck. Auch sind deutlich Auflagerungen zu erkennen.

Behandlungsmethode 3 führt zu keinen Entkalkungen des Dentins. Allerdings kann man starke Auflagerungen erkennen, z. T. sind die Tubuli verschlossen (Abbn. 7.4.4-5 und 7.4.4-6).

Bei den im vorliegenden Fall zu beobachtenden Auflagerungen kann es sich nur um Rückstände des reinen Phosphorsäureesters handeln. Dies ist deshalb durchaus überraschend, als der Phosphorsäureester im Fall 3 mit Aceton abgespült wurde. Das Ergebnis könnte so gedeutet werden, daß dieser Haftvermittler zur Bindung zum Kollagen des Dentins fähig ist. Die in Abschnitt 8.3.2 gemessenen Haftwerte sollten hierüber Aufschluß geben.

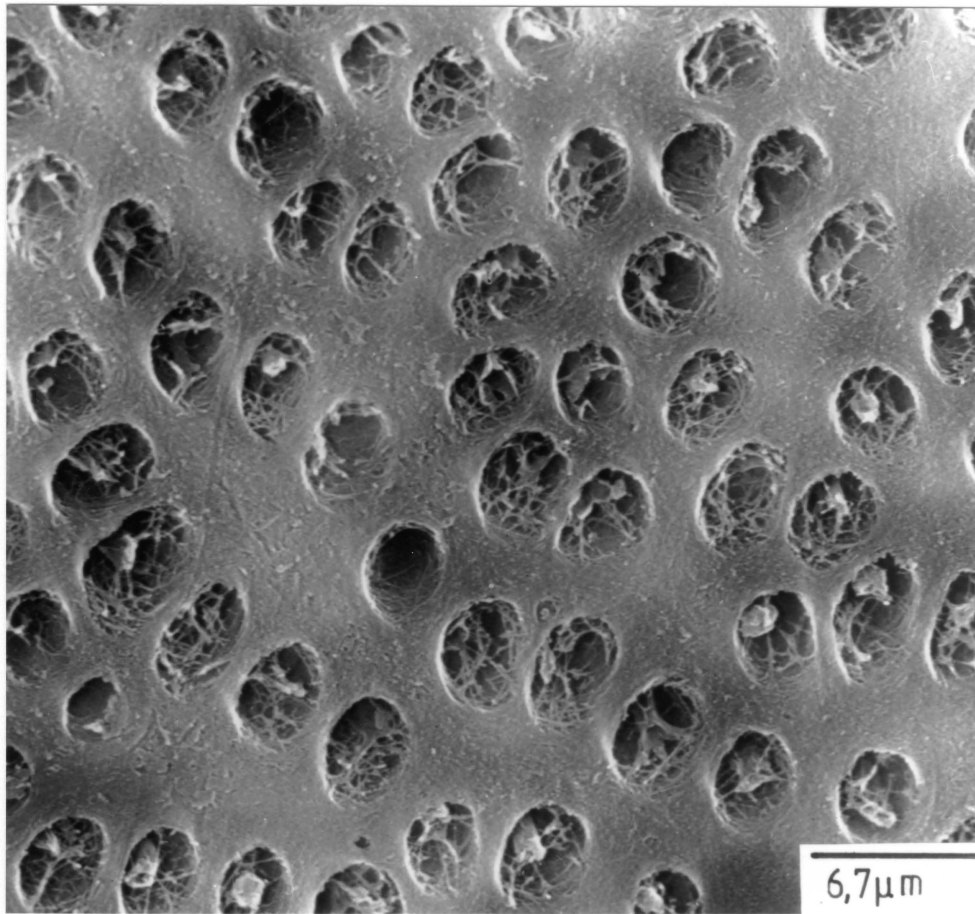


Abb. 7.4.4-1: Sägefläche im Dentin senkrecht zum Verlauf der Tubuli, 3 Minuten behandelt mit reinem Phosphorsäureester. Vergrößerung 3000 fach. Entkalkung deutlich erkennbar, bevorzugt im Bereich des peritubulären Dentins. In den Tubuli sind Kollagenfasern.

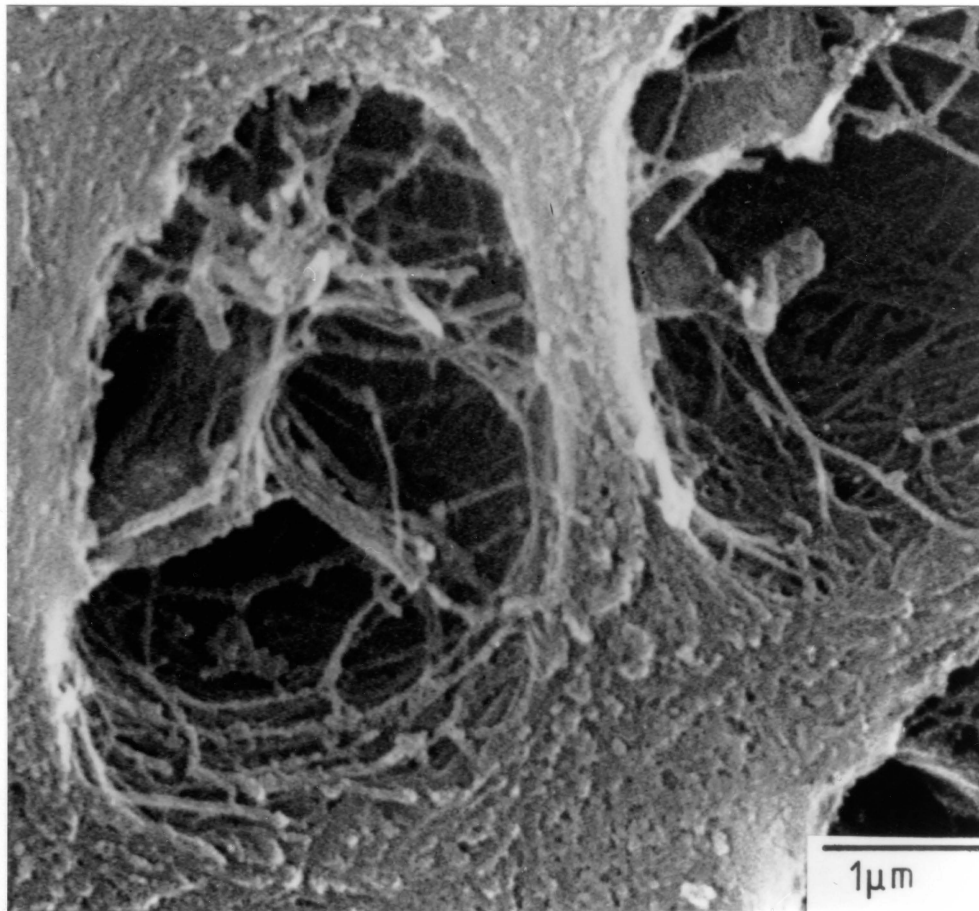


Abb. 7.4.4-2: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.4.4-1, jedoch Vergrößerung 20000 fach.

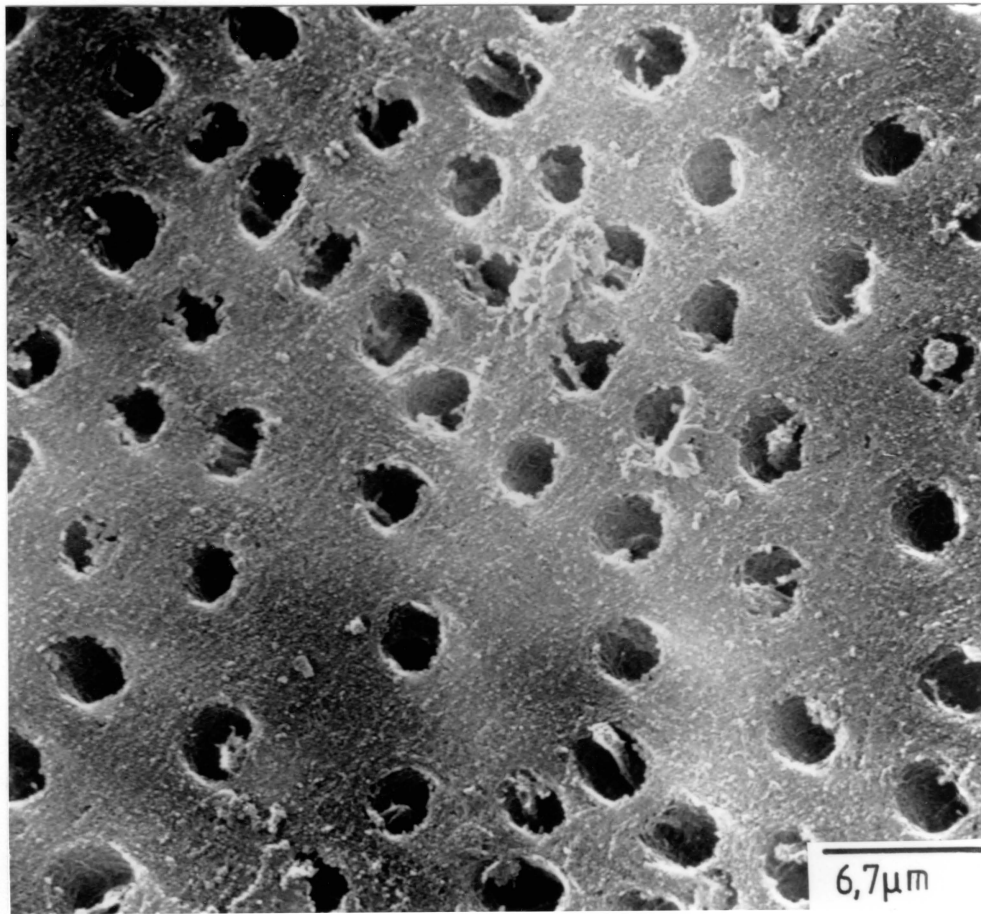


Abb. 7.4.4-3: Sägefläche im Dentin senkrecht zum Verlauf der Tubuli, 3 Minuten behandelt mit einer Emulsion bestehend aus gleichen Teilen Phosphorsäureester und Wasser, pH 0,9. Vergrößerung 3000 fach. Deutliche Entkalkungen sichtbar, besonders im Bereich des peritubulären Dentins, intertubuläres Dentin stark aufgeraut.

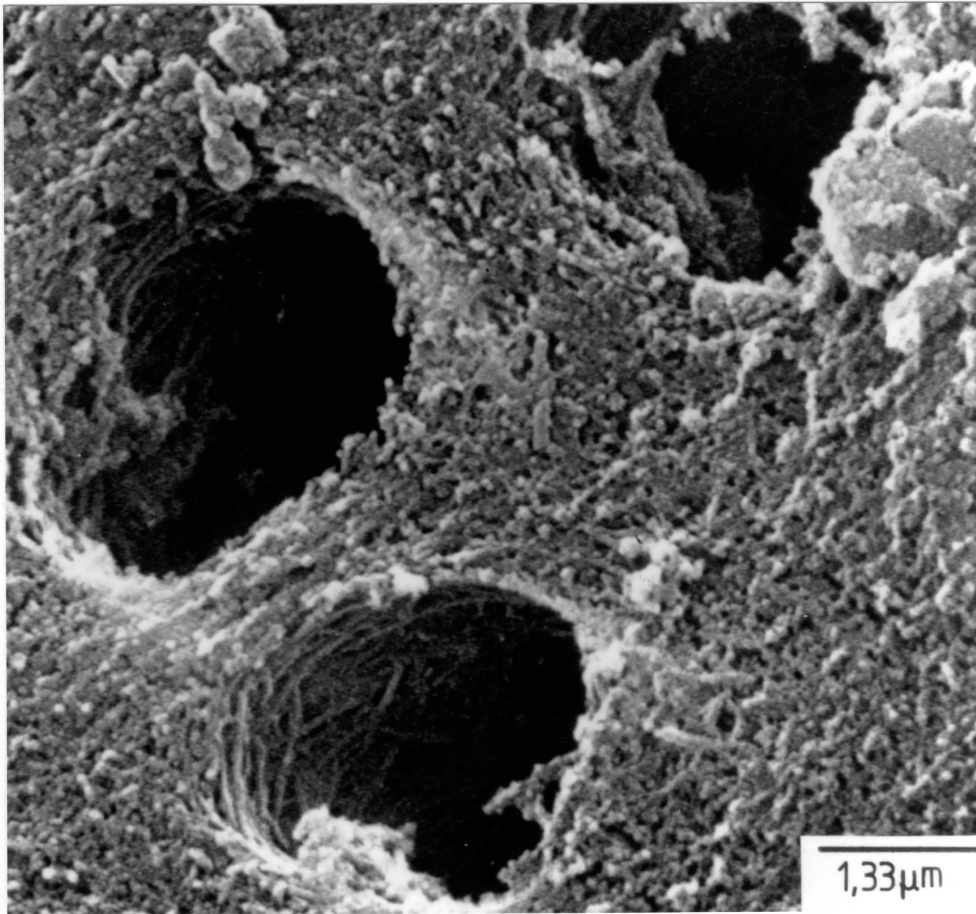


Abb. 7.4.4-4: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.4.4-4, jedoch Vergrößerung 15000 fach.

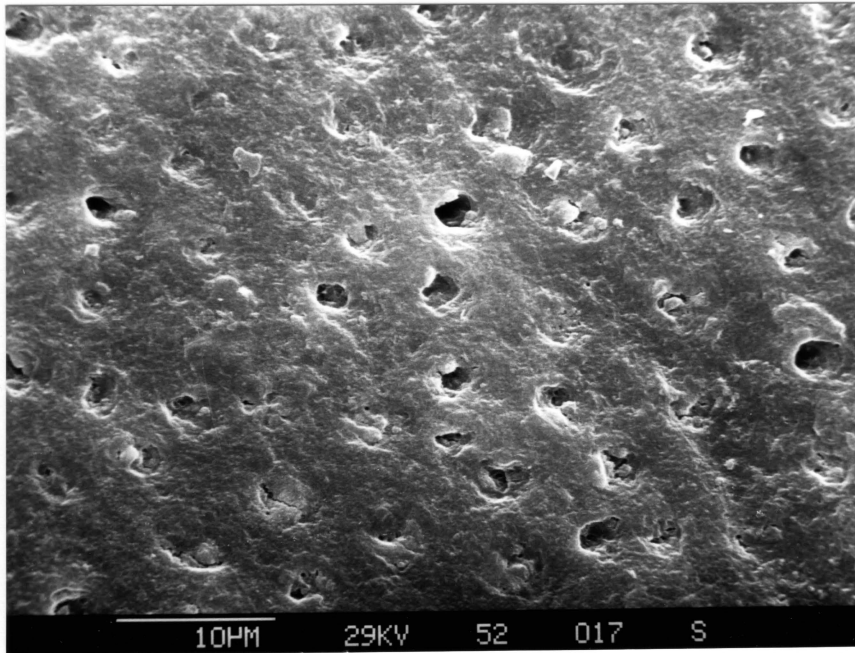


Abb. 7.4.4-5: Sägefläche im Dentin senkrecht zum Verlauf der Tubuli, 1 Minute behandelt mit der vollständigen Phosphorsäureester-Haftmittler-Zubereitung gemäß Abschnitt 6.3.2, danach gut spülen mit Aceton. Vergrößerung 2400 fach. Keine Demineralisation sichtbar, deutliche Ablagerungen, Tubuli z. T. verschlossen.

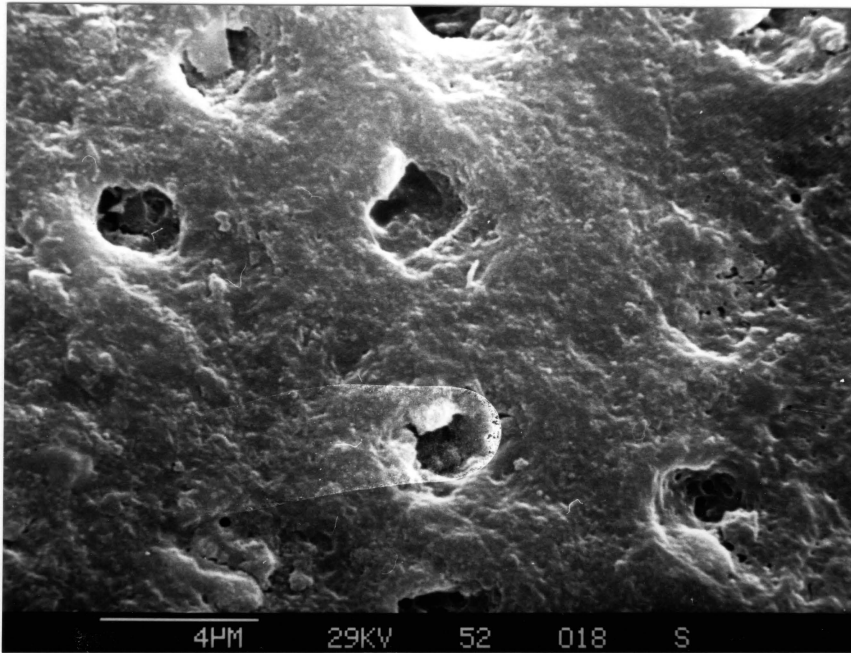


Abb. 7.4.4-6: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.4.4-5, jedoch Vergrößerung 5800 fach.

7.4.5 Konditionierung mit Tetramethacryloyloxyethyl-pyrophosphat

Die Konditionierung des Dentins erfolgte mit drei unterschiedlichen Zubereitungen des Pyrophosphorsäureester-Haftmittels, welches, wie in Abschnitt 6.4.1 beschrieben, eigentlich eine 1:1 Mischung des Pyrophosphorsäureesters mit dem Phosphorsäureester ist. Die drei Methoden sind:

- 3 minütiges Behandeln mit dem reinen Pyrophosphorsäureester/Phosphorsäureester-Gemisch, danach gut mit Wasser spülen.
- 3 minütiges Behandeln mit einer Emulsion bestehend aus gleichen Teilen Pyrophosphorsäureester/Phosphorsäureester-Gemisch und Wasser, pH 1,4, danach gut mit Wasser spülen.
- 1 minütiges Behandeln mit der vollständigen Pyrophosphorsäureester-Haftmittler-Zubereitung gemäß Abschnitt 6.3.2, danach gut spülen mit Aceton.

Nach allen drei Behandlungsarten wurde wie üblich entwässert und getrocknet. Die Behandlungsmethode 2 wurde deshalb gewählt, da in vivo stets Feuchtigkeit auf dem Zahn vorhanden ist. Hierdurch könnten u. U. die Säureeigenschaften dieses Haftmittels, welches ja zu gleichen Teilen auch den Phosphorsäureester enthält (siehe Abschnitt 6.4.1), verstärken.

Die Abbildungen 7.4.5-1 und 7.4.5-2 zeigen den Konditionierungseinfluß der ersten Behandlungsmethode. Die Demineralisationserscheinungen sind gut in Form von Aufrauhungen der Dentinoberfläche sowie einer Auflösung des peritubulären Dentins zu erkennen.

Die Behandlungsmethode 2 führt zu keiner so starken Entkalkung und damit auch zu keiner so starken Öffnung der Tubuli (Abbn. 7.4.5-3 und 7.4.5-4).

Behandlungsmethode 3 erzeugt keine Entkalkungen. Allerdings werden hier ebenso wie im Falle des Phosphat-Haftmittels eindeutig Auflagerungen beobachtet; die Dentintubuli sind verschlossen. Das Kollagen scheint auch für diesen Haftvermittler ein bevorzugter Ort der Adhäsion zu sein (Abbn. 7.4.5-5 und 7.4.5-6).

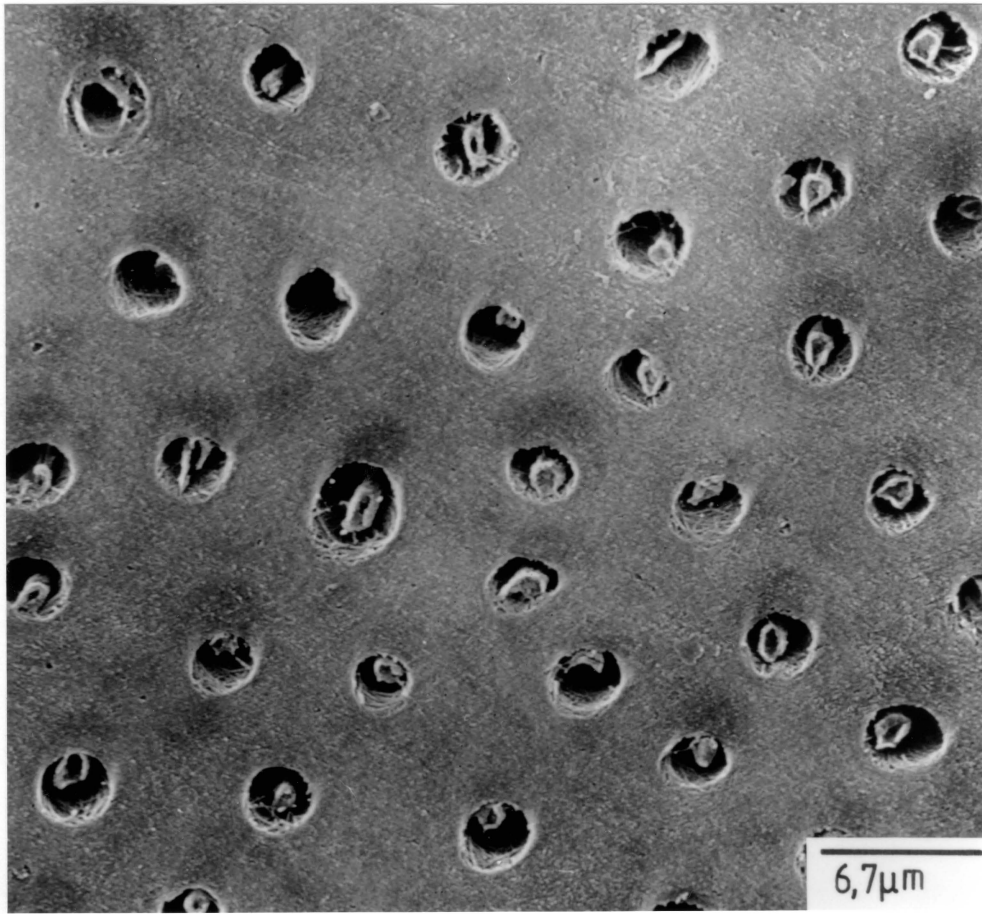


Abb. 7.4.5-1: Sägefläche im Dentin senkrecht zum Verlauf der Tubuli, 3 Minuten behandelt mit dem reinen Pyrophosphorsäureester/Phosphorsäureester-Gemisch. Vergrößerung 3000 fach. Bevorzugte Demineralisation des peritubulären Dentins.

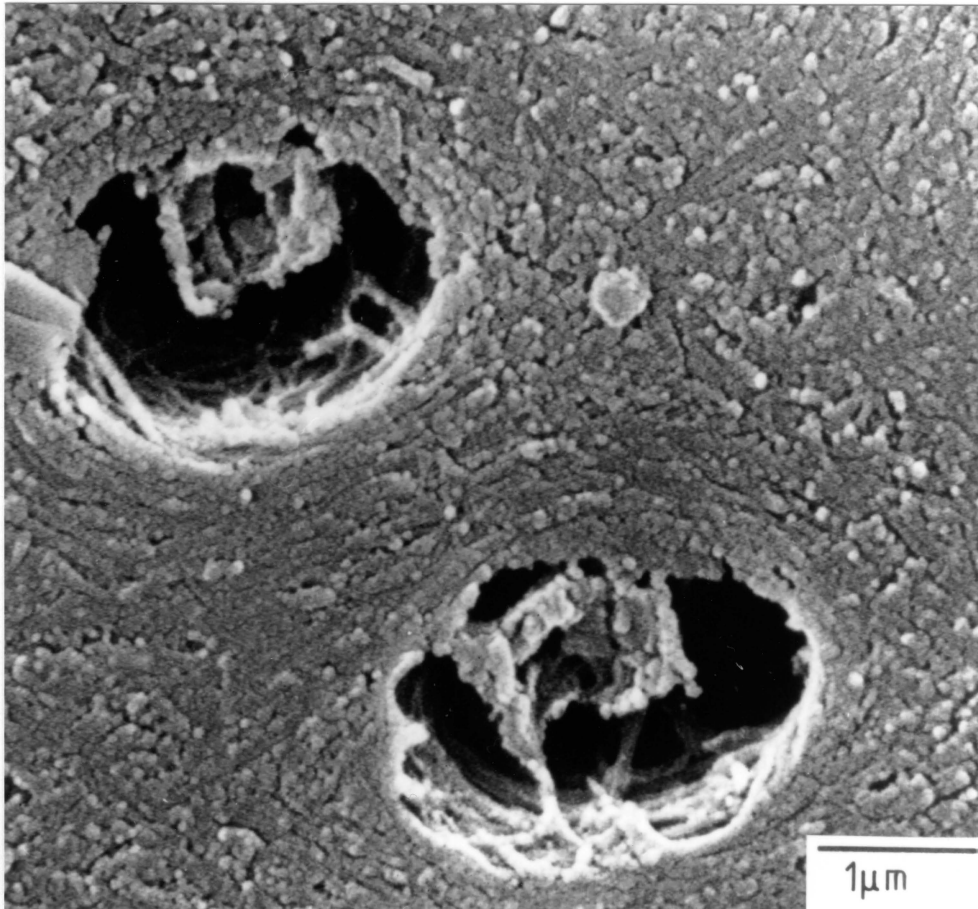


Abb. 7.4.5-2: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.4.5-1, jedoch Vergrößerung 20000 fach.

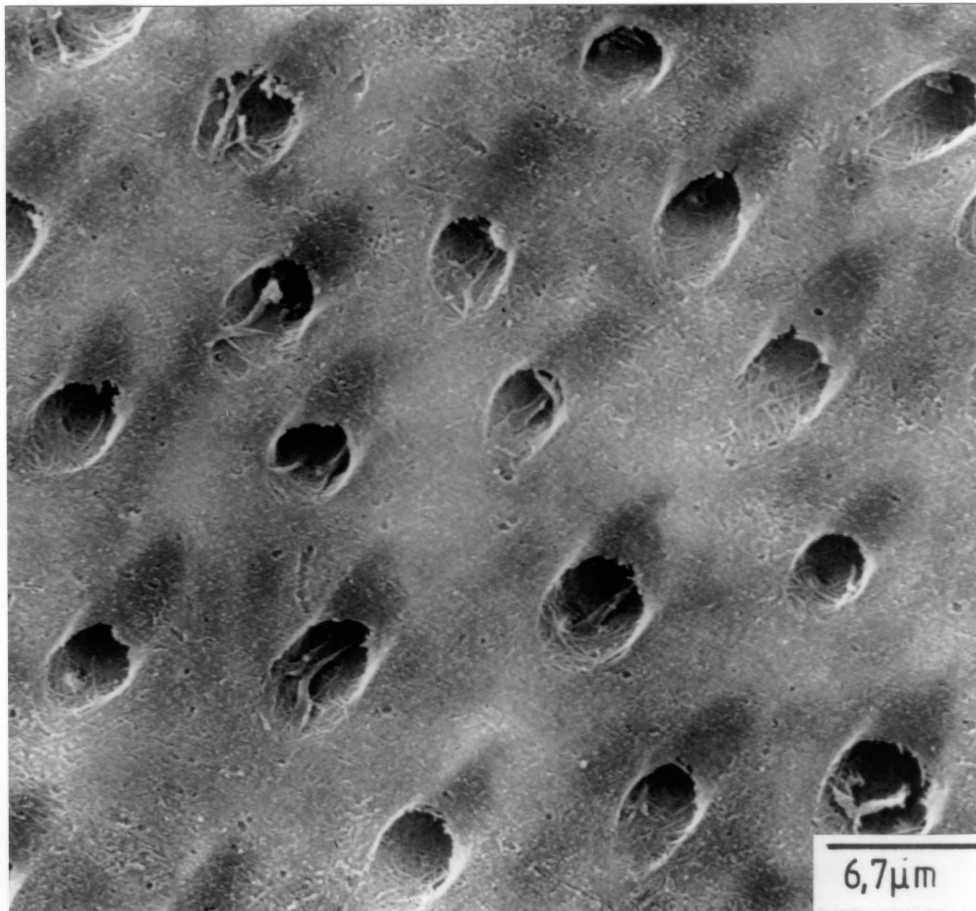


Abb. 7.4.5-3: Sägefläche im Dentin senkrecht zum Verlauf der Tubuli, 3 Minuten behandelt mit einer Emulsion bestehend aus gleichen Teilen Pyrophosphorsäureester/Phosphorsäureester-Gemisch und Wasser, pH 1,4. Vergrößerung 3000 fach. Deutliche Demineralisation im Bereich des peritubulären Dentins.

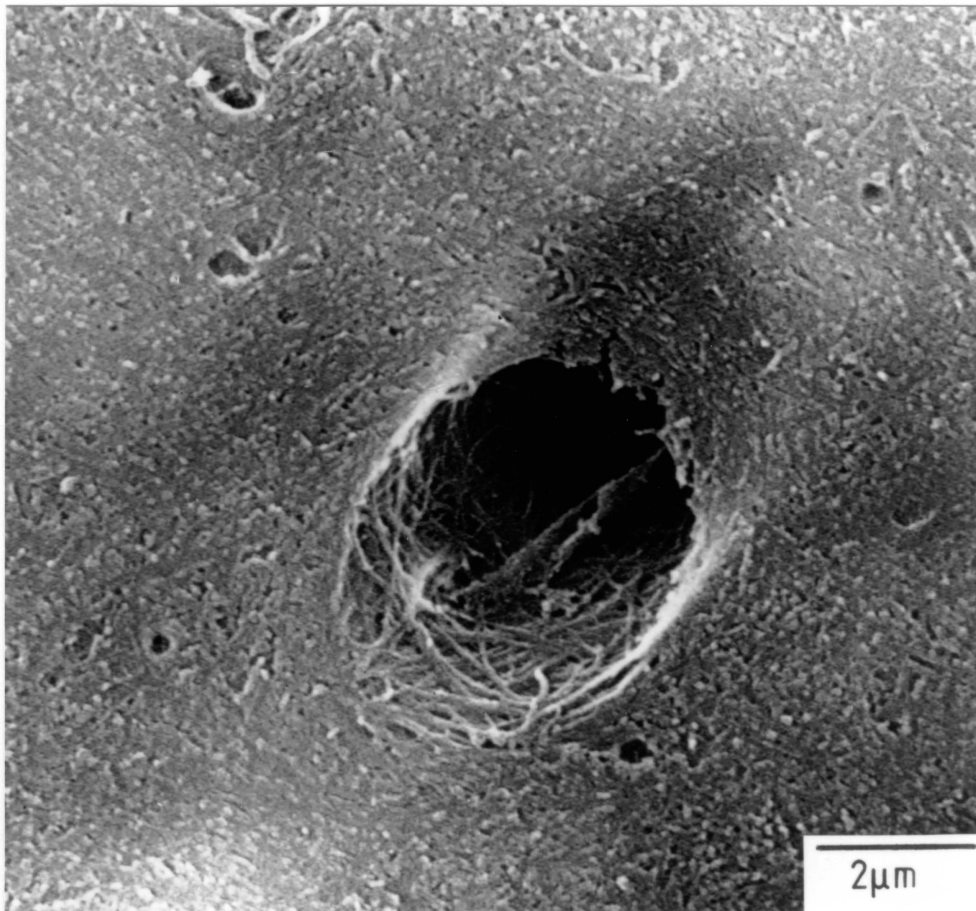


Abb. 7.4.5-4: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.4.5-3, jedoch Vergrößerung 10000 fach.

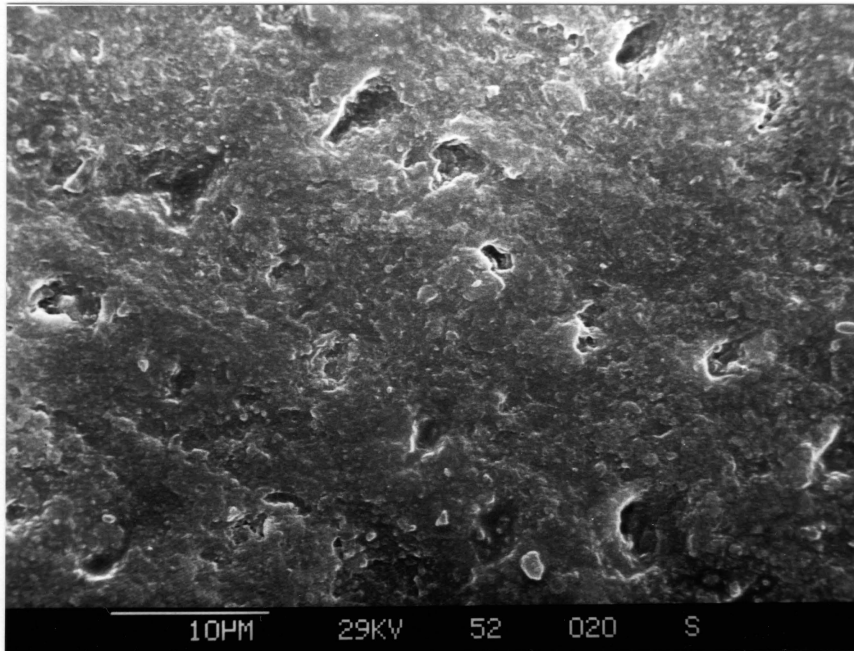


Abb. 7.4.5-5: Sägefläche im Dentin senkrecht zum Verlauf der Tubuli, 1 Minute behandelt mit der vollständigen Pyrophosphorsäure-ester-Haftmittler-Zubereitung gemäß Abschnitt 6.3.2, danach gut spülen mit Aceton. Vergrößerung 2400 fach. Keine Demineralisation sichtbar, deutliche Ablagerungen, Tubuli z. T. verschlossen.

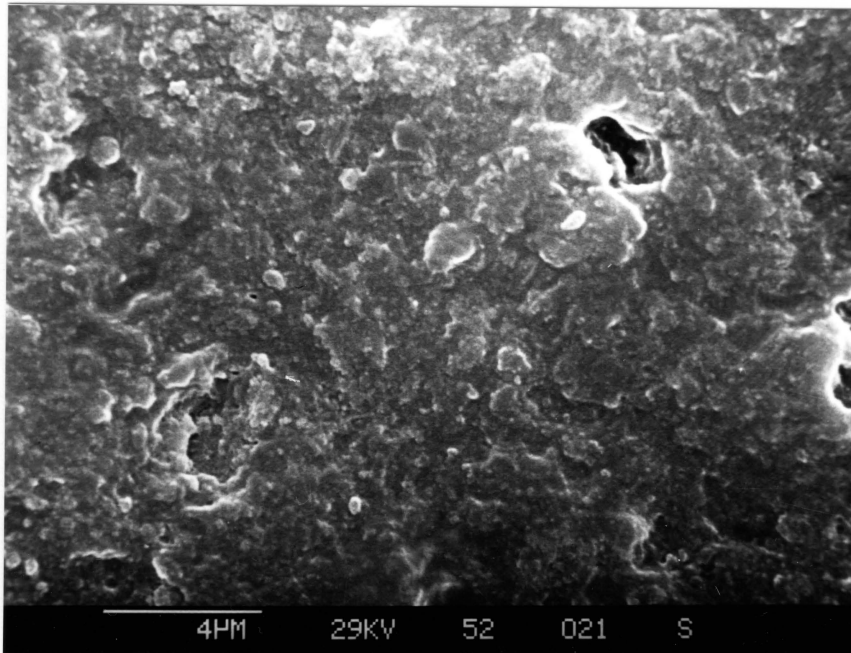


Abb. 7.4.5-6: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 7.4.5-5, jedoch Vergrößerung 5900 fach.

7.4.6 Schlußfolgerungen

Unter Auswertung aller in Abschnitt 7.4 dargestellten Ergebnisse sowie der bisher vorliegenden Literatur geht von den Mineralsäuren und organischen Säuren ebenso wie vom Komplexbildner EDTA eine demineralisierende Wirkung auf das Dentin aus. Dies gilt auch für die eigenen Haftvermittler, allerdings aber nur dann, wenn sie nicht in der vollständigen Zubereitung angewandt werden.

Alkalische Medien, die keinen Komplexbildner wie EDTA enthalten, zeigen keinen entkalkenden Einfluß. Auffällig sind hier jedoch Auflagerungen, die vor allem im Bereich des intertubulären Dentins zu beobachten sind. Das höher mineralisierte peritubuläre Dentin ist nahezu frei davon.

Alle Konditionierungsmittel, die demineralisierend wirken, führen zu einer Entkalkung, die im Bereich des peritubulären Dentins aufgrund dessen hohen Gehalt an Hydroxylapatit am stärksten ist. In Abhängigkeit von Konzentration und Stärke des jeweiligen Konditionierungsmittels sowie der Einwirkungsdauer werden dadurch die Dentintubuli mehr oder weniger stark eröffnet. Die entkalkende Wirkung des EDTA ist schwächer als die durch Mineralsäuren oder Polyacrylsäure hervorgerufene.

Die demineralisierende Wirkung der eigenen Haftmittel ist schwächer als die der Mineralsäuren. In ihrer vollständigen acetonischen Zubereitung wirken sie anscheinend nicht demineralisierend. In dieser Form hinterlassen sie jedoch auf der Dentinoberfläche deutliche Auflagerungen. Da dies beim Schmelz nicht beobachtet werden konnte, deutet dieses Ergebnis daraufhin, daß die Haftmittel anscheinend

gewisse adhäsive Eigenschaften zum Kollagen besitzen. Ganz sicher spielt aber ebenso die Tatsache eine Rolle, daß die Haftmittel, wenn die acetonische Zubereitung verwendet wird, in wesentlich geringerer Konzentration vorhanden sind. In jedem Fall ist die Tatsache sehr überraschend, daß die eigenen Haftmitteln, auch wenn sie vor der Aushärtung mit Aceton abgespült werden, an der Dentinoberfläche haften bleiben und z. T. sogar zu einem Verschuß der Dentintubuli führen.

Daß die wäßrigen Emulsionen der eigenen Haftvermittler etwas geringere demineralisierende Wirkung zu haben scheinen als die reinen Haftmittel, könnte darauf zurückzuführen sein, daß hier bereits eine gewisse Adhäsion von Haftmittler-Molekülen den Einfluß von H^+ -Ionen hemmt. Im Fall nach Behandlungsmethode 1 könnte bedingt durch das fehlende Wasser und die damit gleichzeitig schlechtere Benetzung, eine gute Adhäsion der Haftmittel behindert werden. Im Falle der Behandlungsmethode 3 wird die gute Benetzung wieder durch das Aceton hergestellt.

8 Verbund Kunststoff/natürliche Zahnhartsubstanzen

Welche Bedeutung der Verbund Kunststoff zu den Zahnhartsubstanzen für die Zahnmedizin hat, wurde bereits in Abschnitt 4.3 intensiv erörtert. Dort wurden auch die wesentlichen der heute angewandten Vorbehandlungsmethoden und Adhäsivsysteme beschrieben.

Die theoretischen Grundlagen zur Erklärung von Haftungsphänomenen sind in Kapitel 3 dargestellt worden. Diese werden gebraucht werden, um in Abschnitt 8.5 eine Theorie zum Verbund Kunststoff/Zahn entwickeln zu können.

In den folgenden Abschnitten werden Methode und Ergebnisse der Haftfestigkeitsmessungen und die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Klebeflächen beschrieben werden.

8.1 Herstellung der Prüfkörper und Haftvermittleranwendung

Die Synthese und Herstellung von Phosphat- und Pyrophosphat-Haftvermittler wurde in Kapitel 6 umfassend beschrieben. Im folgenden wird nun die Herstellung der Prüfkörper und die Anwendung der Haftvermittler beschrieben.

Die Zähne wurden bis zur Verwendung in 0,1 %iger wäßriger Thymollösung gelagert. Es wurden Zähne aller Altersstufen verwendet.

Zur Herstellung der Prüfkörper für die Ermittlung der Schmelzhafung wurden möglichst große obere Frontzähne mit den Labialflächen zum herausnehmbaren Boden einer Einbettform gelegt. Dann wurden die Zähne in einen MMA/PMMA Zweikomponenten-Kunststoff (Technovit 4004,

Firma Kulzer GmbH) eingebettet. Nach dem Aushärten des Kunststoffes wurde der mit dem eingebetteten Zahn aus der Form genommen und von der Seite, an deren Oberfläche die Labialfläche des Frontzahnes lag, auf einer Schleifscheibe mit 1200 grit Schleifpapier plan geschliffen. Es wurde solange geschliffen, bis eine plane Schmelzfläche von ca. 5 mm Durchmesser frei lag. Bis zur Weiterverarbeitung wurden diese Prüfkörper in destilliertem Wasser gelagert.

Zur Ermittlung der Dentinhaftung wurden Prämolaren und Molaren verwendet. Diese wurden mit ihrer Okklusalfäche zum Boden der Einbettform gelegt. Das Einbetten geschah mit dem im vorangehenden Absatz beschriebenen Einbettkunststoff. Nach dem Aushärten wurde der Kunststoff mit dem eingebetteten Zahn aus der Form genommen und von der Seite, an deren Oberfläche die Okklusalfäche des Molaren oder Prämolaren lag, auf einer Schleifscheibe mit 1200 grit Schleifpapier plan geschliffen. Es wurde solange geschliffen, bis der gesamte Schmelz entfernt war und eine Dentinfläche von ca. 5 mm Durchmesser freilag. Bis zur Weiterverarbeitung wurden die Prüfkörper in destilliertem Wasser gelagert.

Die freiliegenden Schmelz- bzw. Dentinflächen wurden dann für jeden Haftversuch entsprechend vorbehandelt.

8.1.1 Prüfkörper zur Ermittlung der Schmelzhaftung

Die Ermittlung der Schmelzhaftung erfolgte an drei unterschiedlichen Prüfkörperserien:

Prüfkörperserie 1: Die freiliegenden Schmelzflächen der eingebetteten Frontzähne wurden 60 Sekunden lang mit 35 %iger ortho-Phosphor-

säure behandelt, anschließend gut mit destilliertem Wasser gespült und kurz mit Preßluft getrocknet. Dann wurde ein normales lichthärtendes Schmelzadhäsiv, wie in Abschnitt 4.3.1.2 beschrieben, mit einem Pinselchen äußerst dünn aufgetragen und mit einem handelsüblichen zahnärztlichen Halogenlichtgerät (Translux, Firma Kulzer GmbH) 20 Sekunden lang ausgehärtet. Auf die noch klebrige, durch den Luftsauerstoff inhibierte, Oberfläche des Schmelzadhäsives wurde im Anschluß ein etwa 2 mm hoher Glasring mit einem Innendurchmesser von genau 2,07 mm aufgesetzt. Dieser Glasring ist dann mit einem handelsüblichen Zahnfüllungskunststoff (Durafill, Firma Kulzer GmbH) aufgefüllt und in 20 Sekunden mit Licht ausgehärtet worden. Wie bekannt ist, kommt es, bedingt durch die Sauerstoffinhibitionsschicht, die auf dem Schmelzadhäsiv verbleibt, zu einer echten chemischen Bindung zum nachfolgend aufgetragenen Zahnfüllungskunststoff.

Das verwendete Schmelzadhäsiv wurde nach bekannten Rezepturen wie folgt hergestellt (siehe Abschnitt 4.3.1.2):

65,5 % m/m Bis-GMA

30,0 % m/m Urethandimethacrylat

0,1 % m/m 1,2-Diphenyl-2,2-dimethoxyethanon

0,3 % m/m Campherchinon

0,1 % m/m 4-Dimethylaminobezoesäure-2-butoxyethylester

Die ersten beiden Bestandteile sind häufig verwendete Monomere, deren Strukturformeln der Abbildung 2.4.2.2-1 entommen werden können. Bei den letzten drei Substanzen handelt es sich um Photoinitiatoren und Beschleuniger. Alle Einzelbestandteile wurden unter Lichtabschluß mit einem Rührer vermischt.

Prüfkörperserie 2: Die freiliegenden Schmelzflächen wurden mit Preßluft kurz getrocknet und dann mit der Phosphorsäureester-Haftmittler-Zubereitung bestrichen; diese ließ man 60 Sekunden einwirken, wobei das Aceton verdampfte. Dann wurde 20 Sekunden lang mit Halogenlicht ausgehärtet. Anschließend wurde das oben beschriebene Schmelzadhäsiv in dünner Schicht aufgetragen und ebenfalls 20 Sekunden lang mit Licht polymerisiert. Das Anpolymerisieren des Zahnfüllungskunststoff an die Adhäsivschichten geschieht ebenfalls, wie bei Prüfkörperserie 1 beschrieben, unter Verwendung des Glasringes.

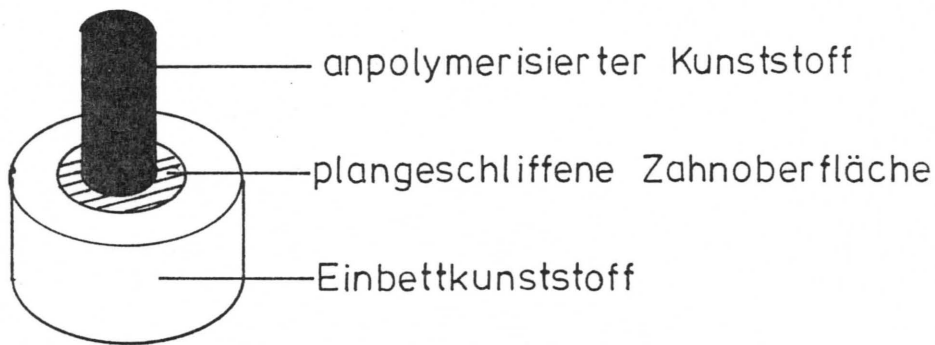
Prüfkörperserie 3: Diese Prüfkörperserie wurde vollkommen analog zur Prüfkörperserie 2 hergestellt, nur das hier die Pyrophosphorsäureester-Haftvermittler-Zubereitung verwendet wurde.

Für jede Prüfkörperserie sind 10 Prüfkörper hergestellt worden.

Alle hergestellten Prüfkörper sind bis zum Zeitpunkt der Haftungs-messung in destilliertem Wasser bei 37 °C gelagert worden.

Die Abbildung 8.1.1-1 zeigt in schematischer Form den Aufbau der Prüfkörper.

Abb. 8.1.1-1: Schematische Darstellung des Prüfkörperaufbaues zur Ermittlung der Scherfestigkeit.



8.1.2 Prüfkörper zur Ermittlung der Dentinhaftung

Die Ermittlung der Dentinhaftung erfolgte ebenfalls an drei unterschiedlichen Prüfkörperserien:

Prüfkörperserie 1: Die freiliegenden Dentinflächen der eingebetteten Prämolaren bzw. Molaren wurden zunächst mit Preßluft kurz getrocknet und dann mit einer 20 %igen m/m Lösung des in Abschnitt 8.1.1 beschriebenen Schmelzadhäsives in Aceton bestrichen. Das Aceton ließ man 60 Sekunden verdampfen und das zurückgebliebene Schmelzadhäsiv ist 20 Sekunden lang mit Licht ausgehärtet worden. Anschließend wurde in gleicher Weise wie in Abschnitt 8.1.1 beschrieben der Glasring aufgebracht und mit Zahnfüllungskunststoff gefüllt. Die Polymerisation des Zahnfüllungskunststoffes erfolgte ebenfalls mit Licht in 20 Sekunden.

Dieser Versuch diente quasi als Blindprobe, da hier in gleicher Verdünnung in Aceton wie bei den eigenen Haftvermittler-Zubereitungen ein "wirkstofffreies" Kunststoffgemisch eingesetzt wurde, welches per se keine Haftungseigenschaften zum Dentin haben sollte.

Prüfkörperserie 2: Die freiliegenden Dentinflächen wurden zunächst mit Preßluft kurz getrocknet und dann mit der Phosphorsäureester-Haftvermittler-Zubereitung bestrichen. Nachdem das Aceton nach 60 Sekunden vollständig verdampft war, wurde der zurückgebliebene Phosphorsäureester 20 Sekunden lang mit Licht polymerisiert. Anschließend wurde das in Abschnitt 8.1.1 beschriebene Schmelzadhäsiv aufgetragen und ebenfalls 20 Sekunden lang mit Licht polymerisiert. Das Aufbringen des Glasringes und sein Füllen mit Zahnfüllungskunststoff geschah wie bereits mehrfach beschrieben. Der Zahnfüllungskunststoff wurde wie üblich 20 Sekunden lang mit Licht polymerisiert.

Prüfkörperserie 3: Die Herstellung dieser Prüfkörperserie erfolgte analog zur Prüfkörperserie 2, nur mit dem Unterschied, daß hier der Pyrophosphorsäureester-Haftvermittler eingesetzt wurde.

Wie bereits in Abschnitt 8.1.1 erläutert worden ist, kann davon ausgegangen werden, daß die einzelnen Adhäsivschichten sowie der Zahnfüllungskunststoff fest miteinander über chemische Bindungen verbunden sind.

Von jeder Prüfkörperserie wurden 10 Prüfkörper hergestellt.

Die Lagerung aller Prüfkörper erfolgte bis zum Zeitpunkt der Messung der Haftfestigkeit bei 37 °C in destilliertem Wasser.

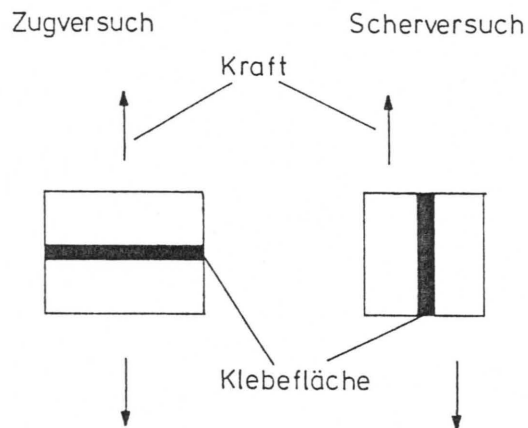
8.2 Methode zur Messung der Haftfestigkeit

Zur Ermittlung der Haftfestigkeiten gibt es zwei prinzipiell unterschiedliche Methoden, nämlich den

- Zugversuch
- und den
- Scherversuch.

Bei Messung der Haftfestigkeit im Zugversuch erfolgt die Belastung senkrecht zur Klebefläche, im Scherversuch dagegen wird parallel zur Klebefläche belastet (Abb. 8.2-1). Für jeden dieser beiden Versuchsaufbauten gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Ausführungsformen [3, 6, 10 -12]. Dies hat auch zur Folge, daß die von den verschiedenen Autoren veröffentlichten Zahlenwerte nicht ohne weiteres vergleichbar sind. So können z. T. auch die stark unterschiedlichen Meßergebnisse, die in Tabelle 4.3.2.3.2-1 genannt sind, erklärt werden.

Abb. 8.2-1: Prinzipielle Darstellung von Zug- und Scherversuch.



Die Problematik des Zugversuches liegt in der Tatsache, daß hier der Lastangriff absolut senkrecht zur Klebefläche erfolgen muß. Es ist nun allerdings sehr schwierig, eine Versuchsanordnung mit den sehr kleinen Zahnobjekten diesbezüglich wirklich optimal zu gestalten. Wir gehen deshalb davon aus, daß alle Werte, die in der zahnärztlichen Literatur hinsichtlich Haftfestigkeit im Zugversuch be-

schrieben worden sind, mit einem relativ hohen Fehler behaftet sind. Diese Annahme wird durch einige dieser Arbeiten bestätigt, die bei Mittelwerten um 2 bis 3 N/mm² Streubreiten von 0 bis 3 N/mm² berichten [6, 11].

Auch der Scherversuch ist zur Ermittlung der Haftfestigkeit nicht unproblematisch obwohl er wesentlich einfacher zu realisieren ist. Bei diesem Versuch ist darauf zu achten, daß der Lastangriff möglichst ideal parallel zur Klebefläche ansetzt, und daß keine irgendwie gearteten Biegekräfte auftreten. Für den Scherversuch werden ebenfalls unterschiedliche Ausführungsformen beschrieben [2, 3, 12, 13]. Im übrigen ist beim Scherversuch zu berücksichtigen, daß hier ganz sicher auch die Oberflächenmorphologie der Substratoberfläche in den ermittelten Haftwert eingeht.

Unter Zugrundelegung der Literaturergebnisse sowie eigener Erfahrungen, die wir im Rahmen früherer Patentarbeiten zu unseren Haftvermittlern erlangt haben [4, 5], haben wir uns für eine bestimmte Schertestanordnung zur Ermittlung der Haftfestigkeiten entschieden. Die Abbildung 8.2-2 zeigt detailliert unsere Abschervorrichtung. Diese besteht aus zwei Teilen:

1. Einem Metallkörper, der an der unteren Seite der Universalprüfmaschine befestigt wird. In diesen Metallkörper kann eine Metallzunge durchgehend eingeführt werden. Weiterhin ist eine zylindrische Bohrung angebracht, in die der gesamte Prüfkörper, d. i. der in den Kunststoff eingebettete Zahn, hineinpaßt.
2. Einer Metallzunge, die in den unter 1. genannten Metallkörper vollständig hineingeschoben werden kann, aber länger ist als die-

ser, so daß sie mit ihrem oberen Ende herausragt. An dieser Seite wird sie mit der Traverse der Universalprüfmaschine verbunden. Diese Zunge hat eine zylindrische Bohrung, die groß genug ist, damit dort der im Glasröhrchen an den Zahn anpolymerisierte Prüfkörper eingeführt werden kann. Die Zunge wird nach oben gezogen, und die Kraft, die notwendig ist, um den anpolymerisierten Prüfkörper abzuscheren, wird gemessen.

Die Abschervorrichtung ist also so angelegt, daß die in den Abschnitten 8.1.1 und 8.1.2 hergestellten Prüfkörper so eingebracht werden können, daß die angreifende Scherkraft nahezu ideal parallel zur Klebefläche angreifen kann. Hierzu trägt vor allem auch die Tatsache bei, daß sowohl das Substrat, nämlich der in eine spezielle zylindrische Form eingebettete Zahn, als auch der in zylindrischer Form anpolymerisierte Kunststoffpfropfen (siehe Abbildung 8.1.1-1) durch die Rundung bedingt stets optimal an den Wandungen der Abscherform anliegen. Dies wird noch dadurch begünstigt, daß der Prüfkörper nicht eingespannt wird, sondern sich selbst seine optimale Lage suchen kann.

Da, wie bereits im vorangehenden Absatz erwähnt, auch die Oberflächenmorphologie die Haftwerte beeinflusst, haben wir zum Beschleifen ein extrem feines Schleifpapier von 1200 grit (siehe Abschnitt 8.1) verwendet, damit der Einfluß mechanischer Retentionen an der Zahnoberfläche weitgehend ausgeschaltet ist.

Die Abscherversuche wurden mit der Universalprüfmaschine 1435, Firma Zwick, durchgeführt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 1 mm/min, die Vorkraft 5 N. Die Haftfestigkeit wurde berechnet, indem die gemessene Maximalkraft auf eine Kreisfläche mit einem

Durchmesser von 2,07 mm (Durchmesser der verwendeten Glasröhrchen zum Anpolymerisieren des Kunststoffes)bezogen wurde.

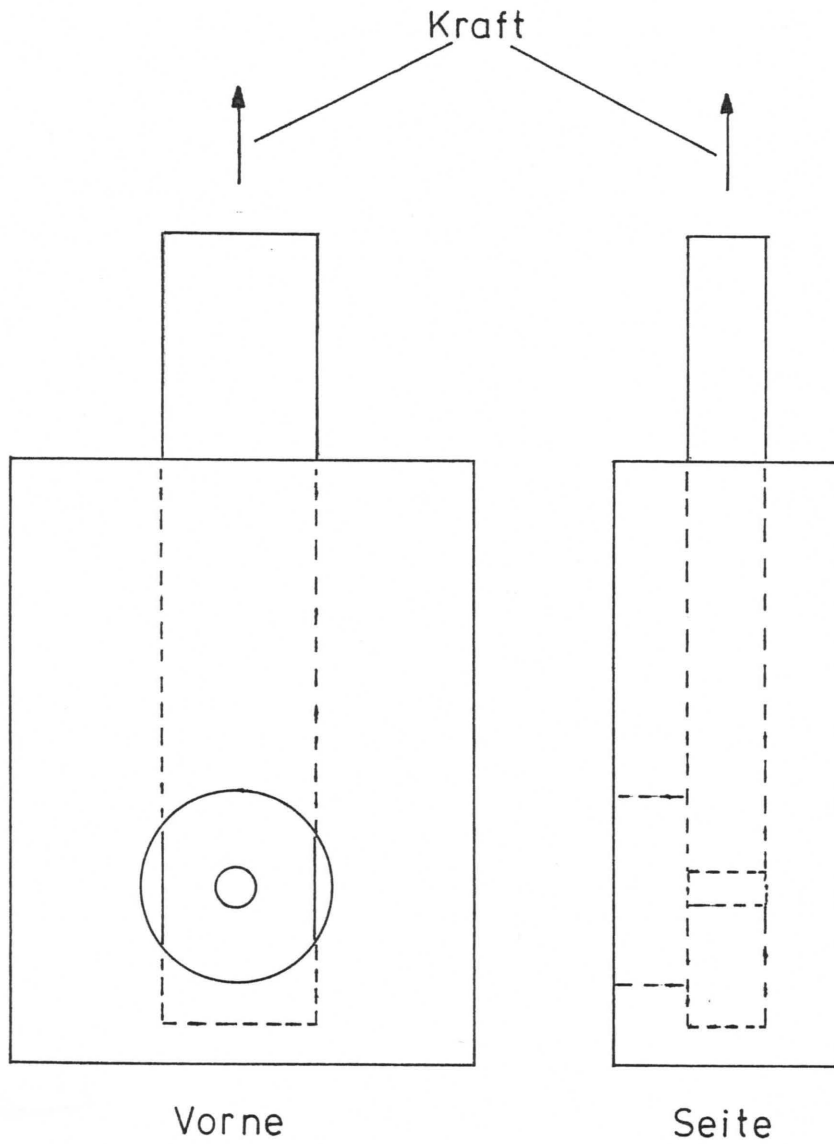


Abb. 8.2-2: Schematische Darstellung der verwendeten Abschervorrichtung.

8.3 Haftfestigkeiten

Die Ermittlung der Haftfestigkeiten an Zahnschmelz und Dentin erfolgte einmal nach 24 Stunden sowie zum anderen Mal nach 8 Wochen Wasserlagerung bei 37 °C. Die Haftfestigkeitsmessung für jede Prüfkörperserie und jede Lagerzeit erfolgte an 10 Prüfkörpern.

8.3.1 Zahnschmelz

Die Abbildung 8.3.1-1 gibt die ermittelten Haftfestigkeiten für das übliche in der Schmelz-Ätz-Technik verarbeitete Schmelzbonding sowie für die eigenen Adhäsiv-Systeme wieder.

Der für das in der Schmelz-Ätz-Technik verarbeitete Schmelzadhäsiv liegt mit seinem Haftwert nach 24 Stunden Wasserlagerung bei 37 °C von $25,5 \pm 4,9 \text{ N/mm}^2$ und nach 8 Wochen Wasserlagerung bei 37 °C von $32,1 \pm 8,5 \text{ N/mm}^2$ in einer Größenordnung wie sie auch aus der Literatur berichtet wird [9, 15]. Diese Haftung muß sicher als optimal erreichbare gelten, da sie auf mikromechanischen Verankerungen beruht. Interessant hierbei ist, daß die Haftwerte nach längerer Wasserlagerung ansteigen. Dies könnte evtl. darauf zurückzuführen sein, daß der Kunststoff aus dem das Schmelzadhäsiv besteht, noch einer gewissen "Nachpolymerisation" unterworfen worden ist.

Durchaus überraschend ist aber auch die Tatsache, daß auch die eigenen Haftvermittler sehr hohe Haftfestigkeitswerte ergeben. An dieser Stelle ist zu betonen, daß hier keine vorherige Ätzung mit Phosphorsäure stattgefunden hat.

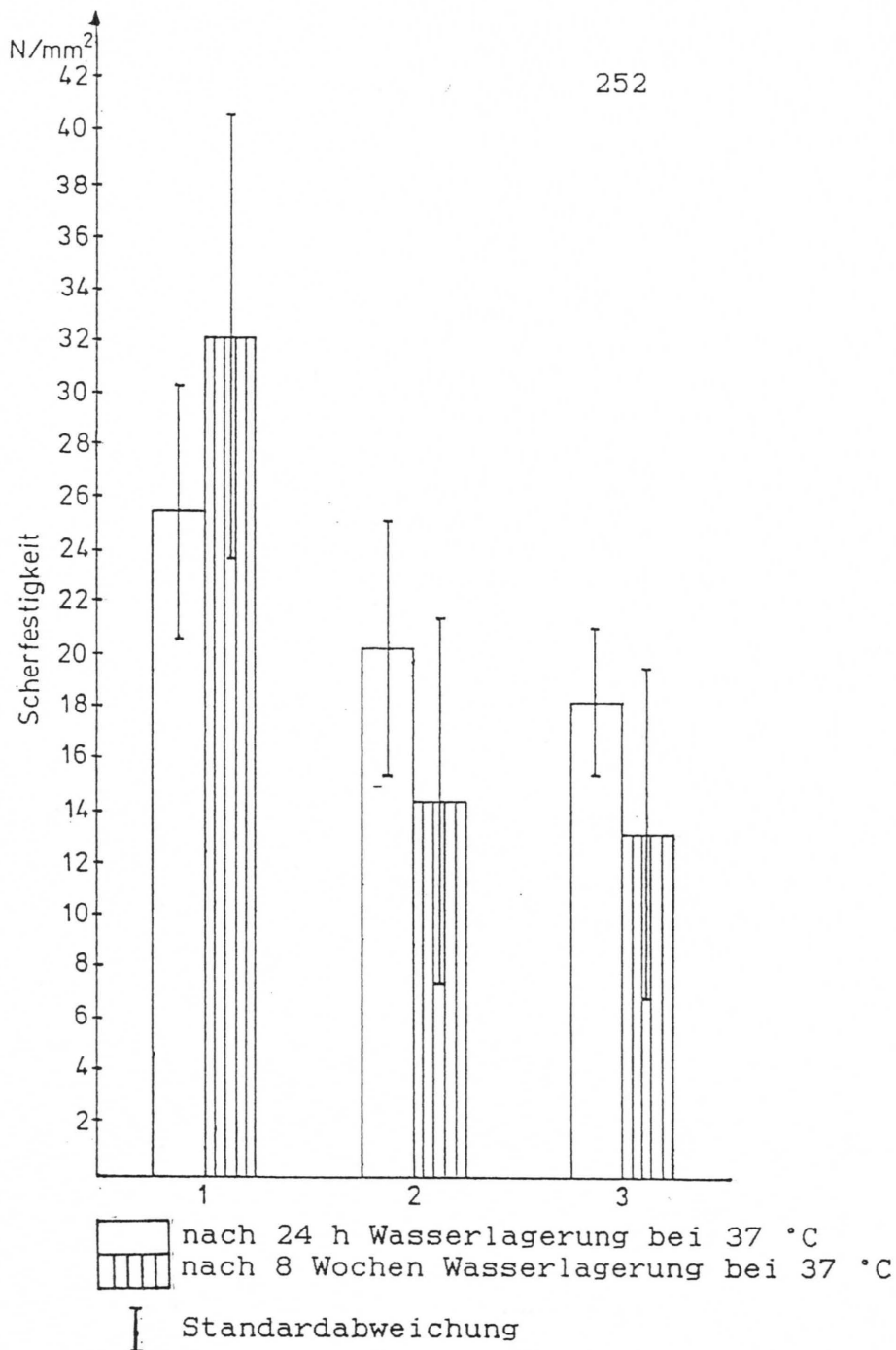
Mit dem Phosphorsäureester-Haftvermittler werden etwas höhere Haftwerte (nach 24 Stunden Wasserlagerung bei 37 °C: $20,2 \pm 4,9 \text{ N/mm}^2$,

nach 8 Wochen Wasserlagerung bei 37 °C: $14,4 \pm 7,0 \text{ N/mm}^2$)) als mit dem Pyrophosphorsäureester-Haftvermittler (nach 24 Stunden Wasserlagerung bei 37 °C: $18,2 \pm 2,8 \text{ N/mm}^2$, nach 8 Wochen Wasserlagerung: $13,1 \pm 6,3 \text{ N/mm}^2$)) erreicht. Ob diese geringfügige Differenz wirklich auf Unterschiede hinsichtlich der Haftvermittler zurückzuführen ist, kann nur schwer beurteilt werden. Dies vor allem deshalb, da es sich bei den Zähnen um biologische Materialien handelt, die ohnehin sicher auch in ihren Eigenfestigkeiten und Oberflächeneigenschaften sehr unterschiedlich sind. Auffallend ist jedoch, daß die Haftwerte nach 8 Wochen Wasserlagerung bei 37 °C deutlich zurückgehen, und daß auch der Wert für die Standardabweichung zunimmt. Hier ist sicher ein gewisser Alterungsprozeß der Klebestelle vorhanden.

Ganz offensichtlich kann aber davon ausgegangen werden, daß unter Anwendung der eigenen Haftvermittler, auch ohne Anwendung der sonst üblichen Schmelz-Ätz-Technik, Haftungen zum Schmelz erreicht werden können, die als sehr hoch zu beschreiben sind. Diese Tatsache ist vor allem unter dem Aspekt interessant, daß eine Zerstörung der Schmelzoberfläche durch Demineralisation weitgehend vermieden werden kann. Anzumerken bleibt allerdings, daß die obersten Schmelzschichten durch Beschleifen entfernt werden müssen, zum einen, um organische Beläge zu entfernen, zum anderen, um Schmelzprismen freizulegen.

Ob die Haftwerte, die mit den eigenen Haftvermittlern erzielt werden, jedoch für eine dauerhafte und zuverlässige Klebung der Kunststoffe am Zahnschmelz ausreichend sind, kann nur durch eine klinische Untersuchung geklärt werden. Immerhin sind die Haftwerte, die mit der konventionellen Säure-Ätz-Technik erreicht werden gut dop-

pelt so hoch und unterliegen auch keiner Alterung während der Wasserlagerung.



- 1 Schmelz 60 Sekunden mit 37 % H_3PO_4 geätzt, Schmelzadhäsiv aufgetragen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Füllungskunststoff aufgetragen
- 2 Phosphorsäureester-Haftvermittler-Zubereitung 60 Sekunden auf Schmelz einwirken lassen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Schmelzadhäsiv aufgetragen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Füllungskunststoff aufgetragen
- 3 Pyrophosphorsäureester-Haftvermittler-Zubereitung 60 Sekunden auf Schmelz einwirken lassen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Schmelzadhäsiv aufgetragen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Füllungskunststoff aufgetragen

Abb. 8.3.1-1: Im Scherversuch ermittelte Haftfestigkeiten am Zahnschmelz.

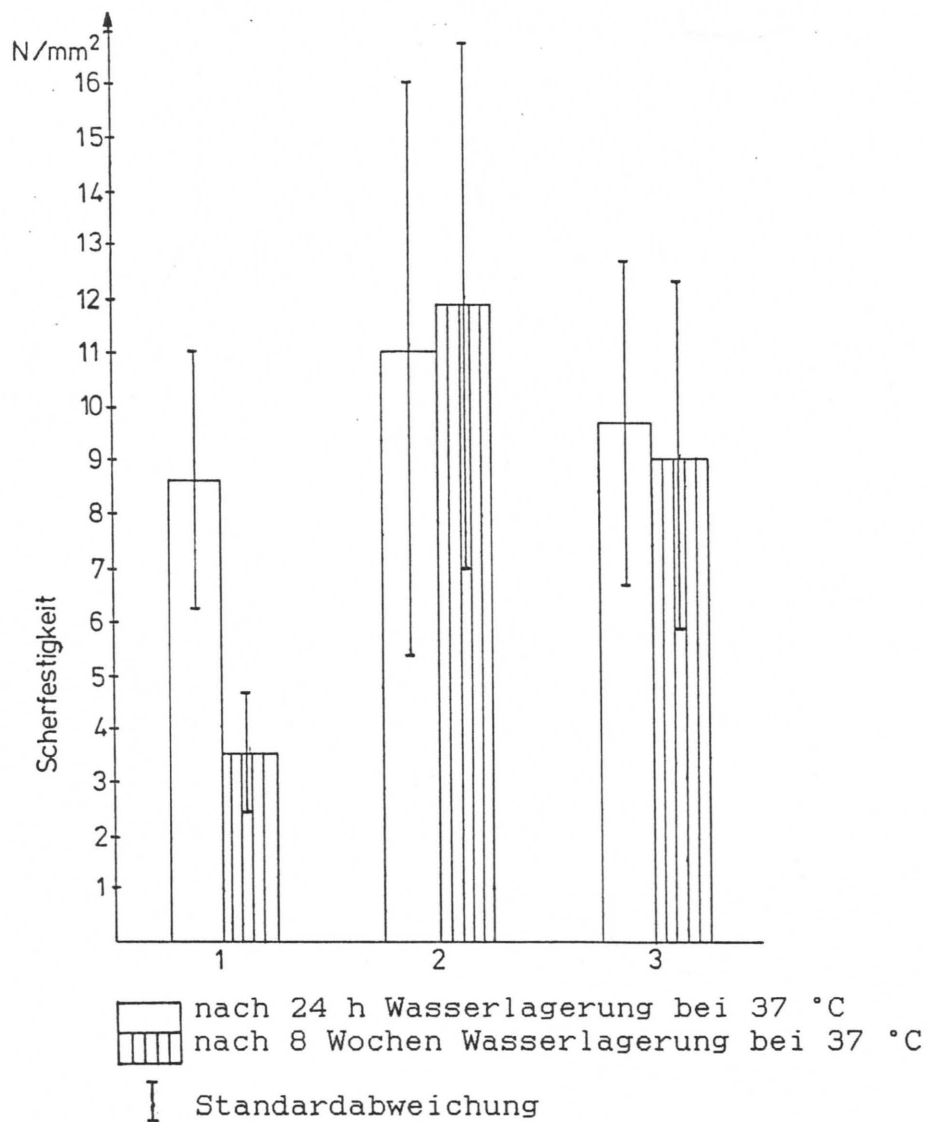
8.3.2 Dentin

Die Abbildung 8.3.2-1 gibt die ermittelten Haftfestigkeiten wieder, die für die Dentinklebungen erhalten wurden. Nochmals betont werden soll an dieser Stelle, daß keine chemische Vorbehandlung des Dentins mit Säuren, Komplexbildnern oder anderen Chemikalien stattgefunden hat.

Auch mit dem in Aceton verdünnten Schmelzadhäsiv, welches keine "Wirksubstanzen" enthält, könnten geringe Haftfestigkeiten erzielt werden (nach 24 Stunden Wasserlagerung bei 37 °C: $8,6 \pm 2,4 \text{ N/mm}^2$, nach 8 Wochen Wasserlagerung bei 37 °C: $3,5 \pm 1,1 \text{ N/mm}^2$). Auffallend war bei dieser Meßreihe jedoch, daß mindestens 50 % der jeweils 10 Prüfkörper überhaupt keine Haftung zeigten sondern bereits ohne Belastung auseinanderfielen. Nach 8 Wochen Wasserlagerung bei 37 °C war eine deutliche Abnahme der Haftfestigkeitswerte zu beobachten. Hier scheinen nur schwache mikromechanische und adhäsive Kräfte wirksam zu sein.

Die Haftwerte, die mit dem Phosphorsäureester- Haftvermittler (nach 24 Stunden Wasserlagerung bei 37 °C: $11,0 \pm 5,7 \text{ N/mm}^2$, nach 8 Wochen Wasserlagerung bei 37 °C: $11,9 \pm 4,9 \text{ N/mm}^2$) und mit dem Pyrophosphorsäureester-Haftvermittler (nach 24 Stunden Wasserlagerung bei 37 °C: $9,7 \pm 3,0 \text{ N/mm}^2$, nach 8 Wochen Wasserlagerung bei 37 °C: $9,0 \pm 3,2 \text{ N/mm}^2$) sind in etwa gleich hoch. Die geringen Unterschiede zwischen den Haftwerten der beiden Haftvermittler lassen sich zweifellos durch die Tatsache erklären, daß es sich um biologische Materialien handelt. Interessant ist vor allem die Tatsache, daß es während der 8 wöchigen Wasserlagerung bei 37 °C anscheinend zu keinen Alterungserscheinungen an den Klebestellen kommt.

Mit den eigenen Haftvermittlern lassen sich somit auch ohne eine besondere Vorbehandlung beachtliche Haftwerte, die sich auch gegenüber Alterung konstant verhalten, erzielen. Aber auch hier gilt, daß nur der klinische Versuch klären kann, inwieweit diese Haftungen ausreichend sind.



- 1 Schmelzadhäsiv in 20 % iger (m/m) acetonischer Lösung 60 Sekunden auf Dentin einwirken lassen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Füllungskunststoff aufgetragen
- 2 Phosphorsäureester-Haftvermittler-Zubereitung 60 Sekunden auf Dentin einwirken lassen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Schmelzadhäsiv aufgetragen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Füllungskunststoff aufgetragen
- 3 Pyrophosphorsäureester-Haftvermittler-Zubereitung 60 Sekunden auf Dentin einwirken lassen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Schmelzadhäsiv aufgetragen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Füllungskunststoff aufgetragen

Abb. 8.3.2-1: Im Scherversuch ermittelte Haftfestigkeiten am Dentin.

8.4 REM-Untersuchungen bezüglich einer Adhäsiv-Penetration

Um über die Haftungsphänomene von Kunststoffadhäsiven zu den Zahnhartsubstanzen diskutieren zu können, ist natürlich die Frage nach einer möglichen Penetration dieser Adhäsive in Mikroverankerungen an den Zahnoberflächen von erheblicher Bedeutung. Hierdurch ist es eventuell möglich, zwischen mechanischen und rein adhäsiven Kräften zu unterscheiden.

Bezüglich des Zahnschmelzes ist bekannt, daß die Haftung zum Adhäsiv durch Mikromechanische Verankerungen, die durch Ätzung mit einer Säure zustande kommen, erzeugt wird (siehe Abschnitt 4.3.1.2). Verschiedene Autoren konnten zeigen, daß das aufgetragene recht dünnflüssige Kunststoffadhäsiv in die durch die Säure hervorgerufenen Ätzstrukturen etwa 25 bis 200 μm tief eindringen kann [1, 8, 14].

Ebenso konnte bei geätzten Dentinoberflächen eine Adhäsivpenetration in die Dentintubuli hinein beobachtet werden [7].

Auch wir sind dieser Fragestellung nachgegangen. Hierzu haben wir wie in Abschnitt 7.2.2 beschrieben Zahnscheiben aus Zähnen herausgesägt. Eine bestimmte Anzahl dieser Zahnscheiben wurde vollständig für 60 Sekunden mit 35 % H_3PO_4 geätzt; die Säure wurde dann gut mit Wasser abgespült. Anschließend wurden die Zahnscheiben halbseitig mit reinem Schmelzadhäsiv, Phosphorsäureester- sowie Pyrophosphorsäureester-Haftvermittler bestrichen. Eine weitere Anzahl von Zahnscheiben wurde im ungeätzten Zustand mit dem zu 20 % in Aceton verdünnten Schmelzadhäsiv (siehe Abschnitt 8.1.2), dem Phosphorsäureester- sowie dem Pyrophosphorsäureester-Haftvermittler bestrichen.

Die Haftvermittler sind dann mit Licht 20 Sekunden lang polymerisiert worden. Anschließend wurden die Zahnscheiben entsprechend Abbildung 7.2.2-4 gebrochen. Auf diese Weise wurde ein Querschnitt erhalten, dessen Oberfläche zum Teil mit dem jeweiligen Adhäsiv bedeckt, zum anderen Teil frei war. Die Trocknung erfolgte 3 Tage lang im Vakuumexsikkator über Silicagel. Auf die aufwendige Entwässerung wurde verzichtet, da hierbei die Gefahr besteht, daß durch die verwendeten Lösungsmittel die Adhäsive aufgelöst werden. Darüberhinaus spielen Trocknungsartefakte bei dieser Untersuchung keine Rolle.

Bei den ungeätzten Schmelzoberflächen und -sägeflächen kann natürlich keine Adäsivpenetration beobachtet werden.

Bei den geätzten Schmelzoberflächen und -sägeflächen ist sehr deutlich zu erkennen, wie alle Adhäsive in das feine Ätzmuster der Schmelzprismen penetriert sind (Abbn. 8.4-1 und 8.4-2).

Erwartungsgemäß ist bei den geätzten Dentinflächen eine deutliche Penetration aller Adhäsive in die Dentintubuli hinein zu beobachten.

Die Abbildungen 8.4-3 bis 8.4-5 zeigen das Penetrationsmuster des dickflüssigeren, nicht mit Aceton verdünnten Schmelzadhäsives, auf der geätzten Dentineoberfläche. Hier ist deutlich zu erkennen wie das Adhäsiv in die durch den Ätzzvorgang weit geöffneten Dentintubuli hineingelaufen ist. In Abbildung 8.4-4 ist sogar zu sehen, daß das Adhäsiv an einer Wandseite der Tubuli in der Regel nicht ganz anliegt. Dieses Phänomen ist sehr wahrscheinlich auf den

Schrumpfungsvorgang während der Polymerisationsreaktion zurückzuführen. Die Querschnittsfläche der Zahnscheibe wird im Bruchgefüge der Abbildung 8.4-5 dargestellt. Hier ist zu erkennen, wie das Schmelzadhäsiv auch in die Tiefe der Tubuli eingedrungen ist. Nach dem vorliegenden Bildmaterial kann davon ausgegangen werden, daß dieser doch recht viskose Kunststoff mindestens bis zu 20 μm tief in die Tubuli hineinpenetriert.

Die in Aceton verdünnten Adhäsive penetrieren natürlich ausnahmslos sehr gut in die durch den Ätzzvorgang geöffneten Dentintubuli. Die Ergebnisse zeigen beispielhaft die Abbildungen 8.4-6 bis 8.4-8. Bei Berücksichtigung des vorliegenden Bildmaterials kann hier von einer Penetrationstiefe bis mindestens 150 μm ausgegangen werden.

Aber auch auf den nicht geätzten Dentinoberflächen zeigen alle in Aceton zubereiteten Adhäsive sehr gute Penetrationseigenschaften (Abb. 8.4-9). Hier konnten nicht so große Penetrationstiefen nachgewiesen werden; es wurden bis 50 μm beobachtet. Dies schließt jedoch nicht aus, daß auch weit größere Penetrationstiefen erreicht wurden.

Abschließend läßt sich festhalten, daß insbesondere sehr dünnflüssige Adhäsive auch bei ungeätzten Dentinoberflächen ein außergewöhnlich gutes Penetrationsvermögen in die Tubuli hinein besitzen. Ob dies beim lebenden Zahn auch der Fall ist, muß hier dahingestellt bleiben, da in diesem Fall der in den Dentintubuli vorhandene Dentin-Liquor dem penetrierenden Adhäsiv einen Gegendruck entgegen bringt. Um diese Fragestellung zu klären, müßte ein entsprechendes Versuchsmodell geschaffen werden. Derartige Versuche haben wir für die Zukunft vorgesehen.

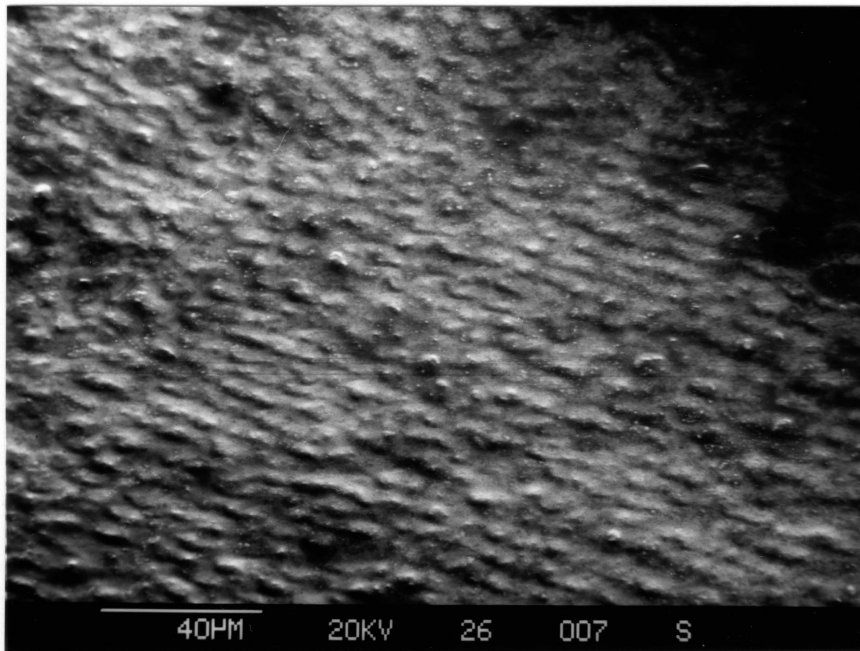


Abb. 8.4-1: Sägeschnitt durch den Zahnschmelz, horizontal, 60 Sekunden geätzt mit 35 %iger H₃PO₄, Phosphorsäureester-Haftvermittler in acetonischer Zubereitung aufgetragen, 60 Sekunden einwirken lassen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Trocknen: 3 Tage im Wasserstrahlpumpenvakuum über Silicagel. Vergrößerung 600 fach. Der Verlauf der Schmelzprismen ist nur noch schwach erkennbar, die Strukturen sind fast vollständig durch das Adhäsiv ausgefüllt worden.

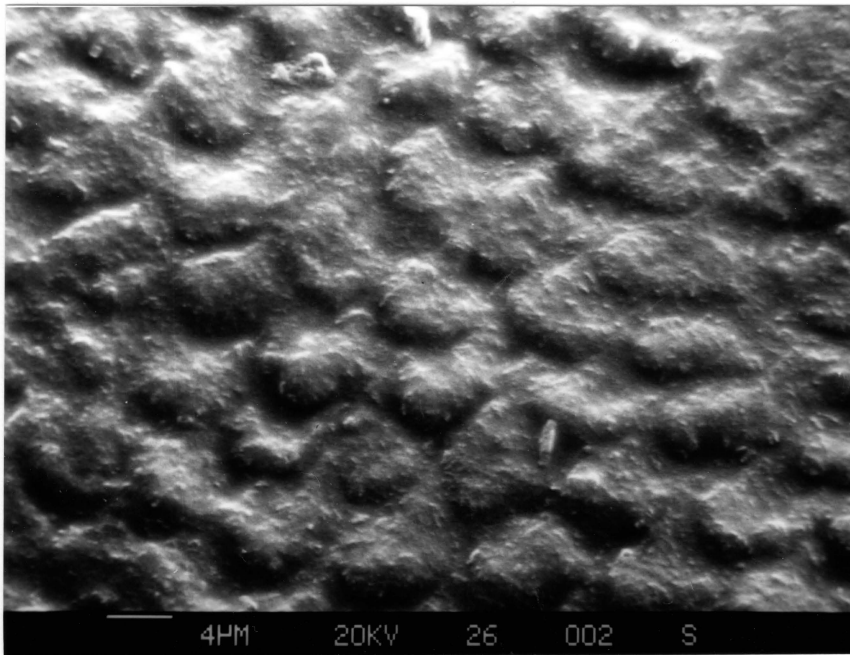


Abb. 8.4-2: Sägeschnitt durch den Zahnschmelz, horizontal, 60 Sekunden geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 , Phosphorsäureester-Haftvermittler in acetonischer Zubereitung aufgetragen, 60 Sekunden einwirken lassen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Trocknen: 3 Tage im Wasserstrahlpumpenvakuum über Silicagel. Vergrößerung 2400 fach. Struktur der Schmelzprismen nur schwach erkennbar. Das Adhäsiv hat das Profil nahezu vollständig eingeebnet.

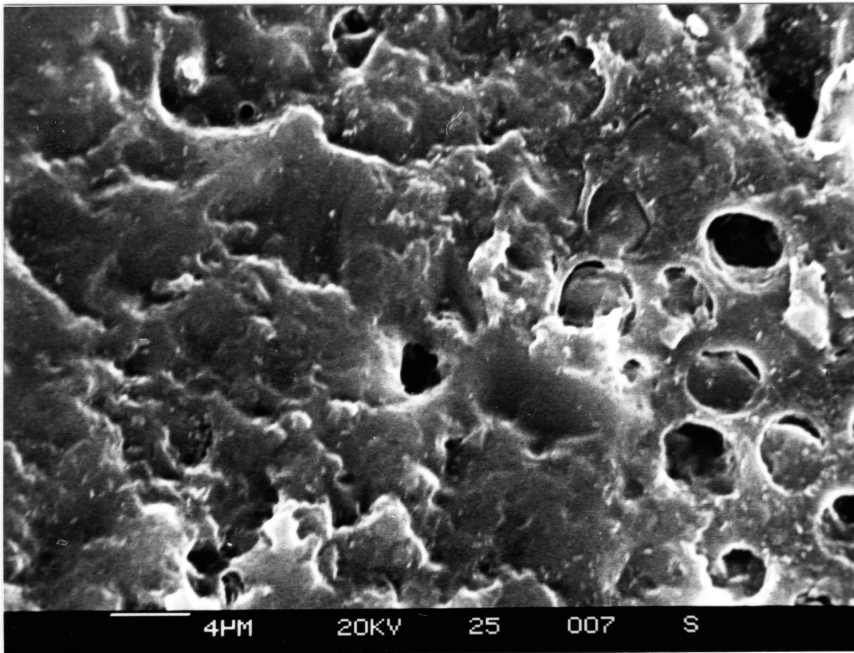


Abb. 8.4-3: Sägeschnitt durch das Dentin, horizontal, 60 Sekunden geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 , Schmelzadhäsiv auf eine Dentinhälfte aufgetragen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Trocknen: 3 Tage im Wasserstrahlpumpenvakuum über Silicagel. Vergrößerung 2900 fach. Bild zeigt die Grenzlinie zwischen mit Adhäsiv bestrichener und nicht bestrichener Dentinhälfte. Deutlich ist zu erkennen, wie das Adhäsiv in die geöffneten Dentintubuli hineinpenetriert ist. In der rechten Bildhälfte ist zu sehen, daß bedingt durch die Schrumpfung, das Adhäsiv nicht vollständig an den Dentintubuliwandungen anliegt.

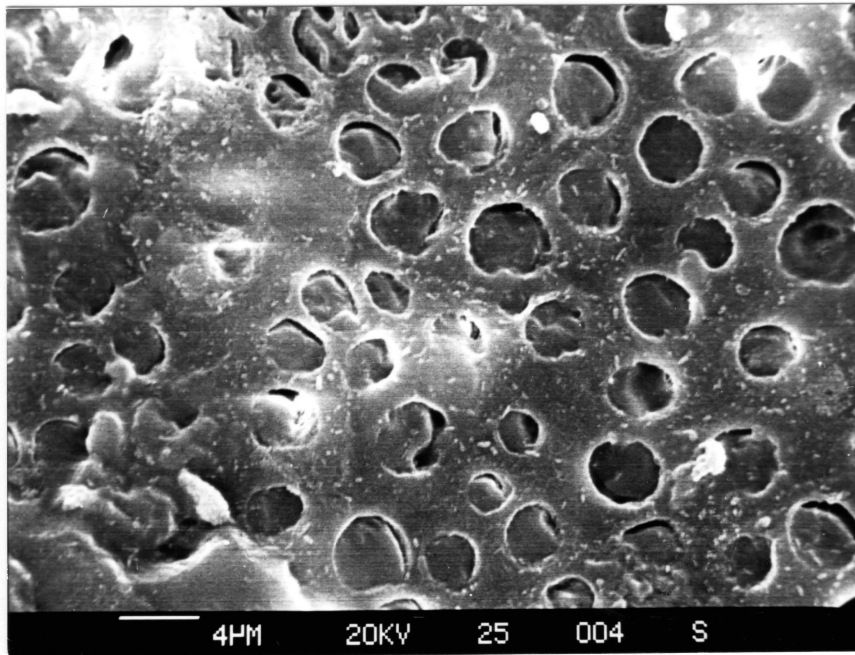


Abb. 8.4-4: Sägeschnitt durch das Dentin, horizontal, 60 Sekunden geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 , Schmelzadhäsiv auf eine Dentinhälfte aufgetragen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Trocknen: 3 Tage im Wasserstrahlpumpenvakuum über Silicagel. Vergrößerung 2900 fach. Bild zeigt eine Stelle des bestrichenen Dentins, wo das Adhäsiv besonders dünn ausgeflossen ist. Auch hier ist gut zu erkennen, wie das Adhäsiv in die Tubuli hineinpenetriert ist. Die Folgen der Polymerisationsschrumpfung kommen ebenfalls zum Ausdruck (Adhäsiv liegt nicht an allen Tubuliwandungen gleichmäßig an).

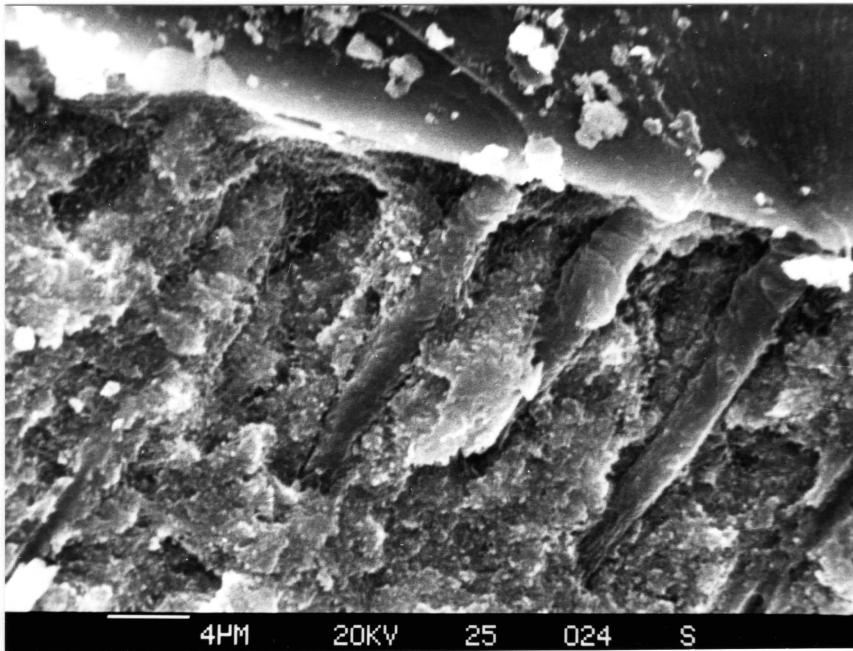


Abb. 8.4-5: Bruchgefüge durch das Dentin, vertikal, d. h. parallel zum Verlauf der Dentintubuli. Bruch wurde erzeugt, nachdem Dentin-oberfläche wie folgt behandelt worden war: 60 Sekunden geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 , Schmelzadhäsiv Dentinoberfläche aufgetragen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Trocknen: 3 Tage im Wasserstrahl-pumpenvakuum über Silicagel. Vergrößerung 3000 fach. Deutlich sieht man im vertikal verlaufenden Bruchbild, wie das recht viskose Schmelzadhäsiv in die geöffneten Dentintubuli hineinpenetriert ist.

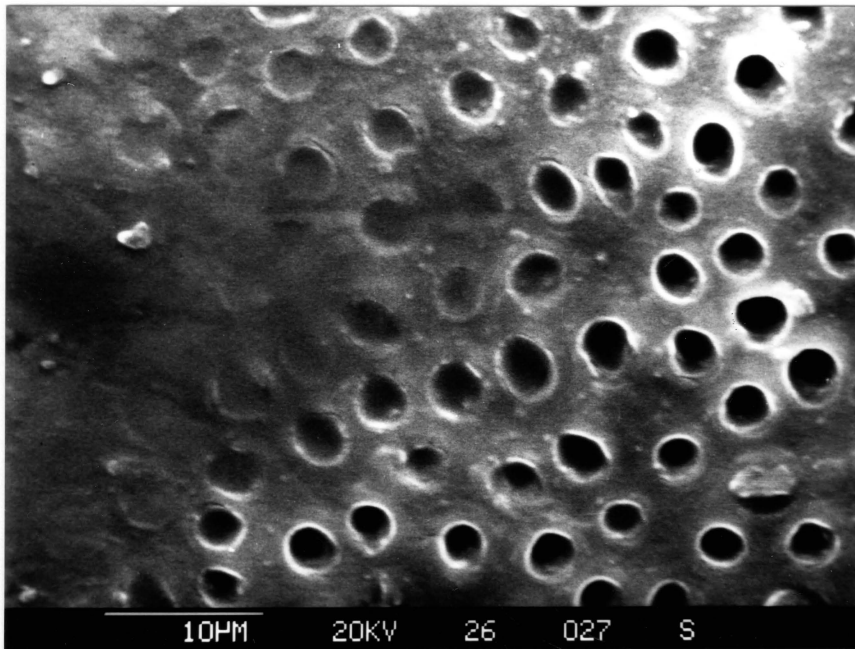


Abb. 8.4-6: Sägeschnitt durch das Dentin, horizontal, 60 Sekunden geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 , Pyrophosphorsäureester-Haftvermittler in acetonischer Zubereitung auf eine Dentinhälfte aufgetragen, 60 Sekunden einwirken lassen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Trocknen: 3 Tage im Wasserstrahlpumpenvakuum über Silicagel. Vergrößerung 2400 fach. Bild zeigt die Grenzlinie zwischen der Dentinhälfte, die mit Adhäsiv bedeckt ist und der unbedeckten. Es ist gut zu erkennen, daß die Adhäsivschicht bedingt durch die Zubereitung in Aceton wesentlich dünner ist, als es beim recht viskosen Schmelzadhäsiv der Fall ist. Auch hier ist das Adhäsiv gut in die Tubuli hineinpenetriert.

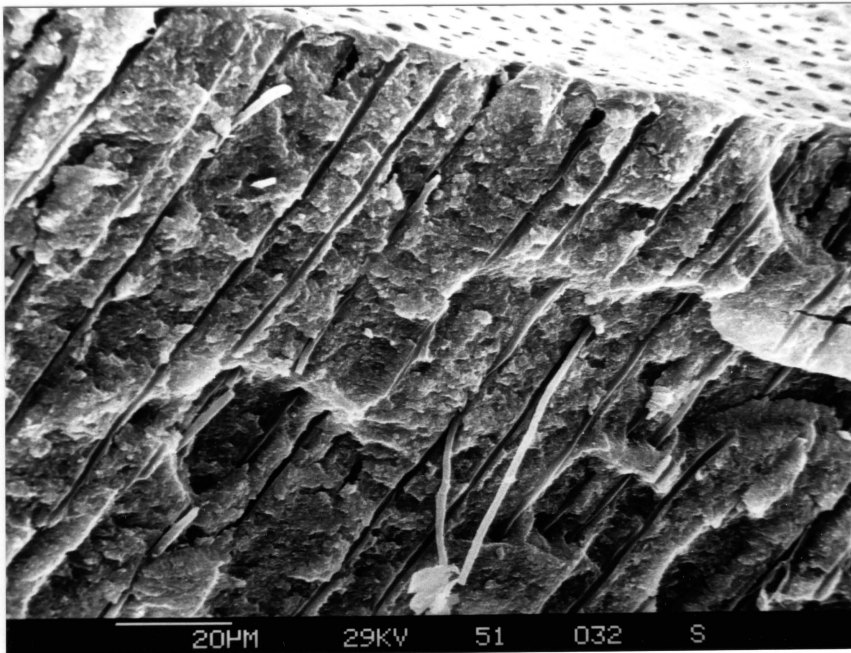


Abb. 8.4-7: Bruchgefüge durch das Dentin, vertikal, d. h. parallel zum Verlauf der Dentintubuli. Bruch wurde erzeugt, nachdem Dentin-oberfläche wie folgt behandelt worden war: 60 Sekunden geätzt mit 35 %iger H_3PO_4 , Schmelzadhäsiv 20 %ig in Aceton aufgetragen, 60 Sekunden einwirken lassen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert. Vergrößerung 860 fach. Das in Aceton zubereitete Schmelzadhäsiv ist tief in die Dentintubuli hineinpenetriert (ca. 150 μm). Auch in dieser Tiefe ist das Adhäsiv gut ausgehärtet; Die einzelnen Kunststoffäden sind gut zu erkennen und, bedingt durch den Bruchvorgang, teilweise aus den Tubuli herausgerissen worden. Der Durchmesser der Kunststoffäden beträgt ca. 2 μm und stimmt damit mit dem Innendurchmesser ungeätzter Dentintubuli überein. Das peritubuläre Dentin wird also anscheinend nur bis zu einer Tiefe von einigen μm durch die Säure aufgelöst.

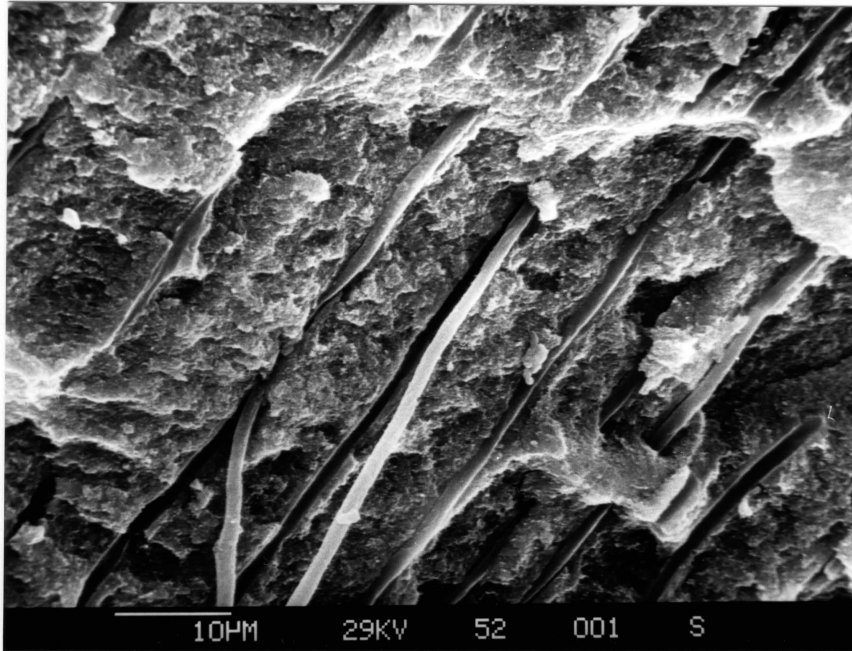


Abb. 8.4-8: Wie Abbildung 8.4-7, nur in einer Vergrößerung von 1800 fach.

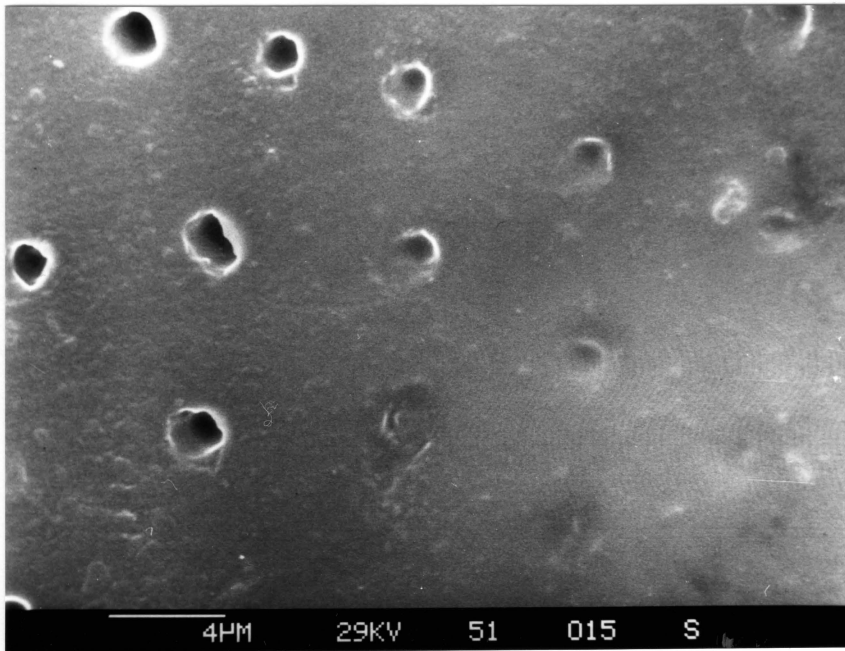


Abb. 8.4-9: Sägeschnitt durch das Dentin, horizontal, ungeätzt, Phosphorsäureester-Haftvermittler in acetonischer Zubereitung auf eine Dentinhälfte aufgetragen, 60 Sekunden einwirken lassen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Trocknen: 3 Tage im Wasserstrahl-pumpenvakuum über Silicagel. Vergrößerung 4300 fach. Bild zeigt die Grenzlinie zwischen der Dentinhälfte, die mit Adhäsiv bedeckt ist und der unbedeckten. Es ist gut zu erkennen, daß die Adhäsivschicht bedingt durch die Zubereitung in Aceton wesentlich dünner ist, als es beim recht viskosen Schmelzadhäsiv der Fall ist. Auch hier ist das Adhäsiv gut in die Tubuli hineinpenetriert.

8.5 REM-Untersuchungen der Klebeflächen

Die Klebestellen wurden nach dem Abscherversuch ebenfalls mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Bei allen Klebungen am Zahnschmelz wurden deutliche Abrisse aus dem Schmelz vorgefunden (Abbn. 8.5-1 und 8.5-2). Hier war also die Haftfestigkeit höher als die Eigenfestigkeit des Schmelzes. Diese Beobachtung gilt auch für die eigenen Haftvermittler.

Bei den Dentinklebungen wurden unterschiedliche Resultate an den Klebestellen beobachtet. Bei den eigenen Haftvermittlern zeigten die Klebestellen in weitaus überwiegender Anzahl eine durchgängige Kunststoffschicht, die auf der Dentinoberfläche zurückgeblieben war (Abb. 8.5-3). Vereinzelt wurden auch Stellen vorgefunden, bei denen z. T. die Dentinoberfläche durchgängig mit Kunststoff bedeckt war, z. T. aber auch nur noch Rückstände des Kunststoffes in den Dentintubuli vorzufinden waren (Abb. 8.5-4).

Die Klebestellen, die unter Verwendung des mit Aceton verdünnten Schmelzadhäsives hergestellt worden waren, zeigten alle keine durchgängige auf der Dentinoberfläche verbliebene Kunststoffschicht. Hier konnten vielmehr nur Kunststoffreste beobachtet werden, die in die Tubuli penetriert und an der Dentinoberfläche abgerissen waren (Abbn. 5.5-5 bis 8.5-7).

Die hier gewonnenen Resultate sprechen dafür, daß die Haftung zum Schmelz sowohl mit der Säure-Ätz-Technik als auch unter Verwendung der eigenen Haftvermittler als optimal bezeichnet werden kann, da hier der Abriß immer im Schmelz erfolgt. Auch zum Dentin können un-

ter Verwendung der eigenen Haftvermittler optimale Haftungen erzeugt werden. Hier findet der Abriß in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle nicht an der Dentinoberfläche sondern im Kunststoff statt.

Daß der Abriß bei der Schmelzklebung immer im Schmelz stattfindet, kann dadurch begründet werden, daß der Schmelz in einer bestimmten Dicke vollkommen mit Kunststoff durchsetzt und selbst quasi geschwächt ist. Beim Dentin kann aufgrund seiner grundsätzlich anderen Struktur eine vergleichbare Durchdringung nicht erfolgen.

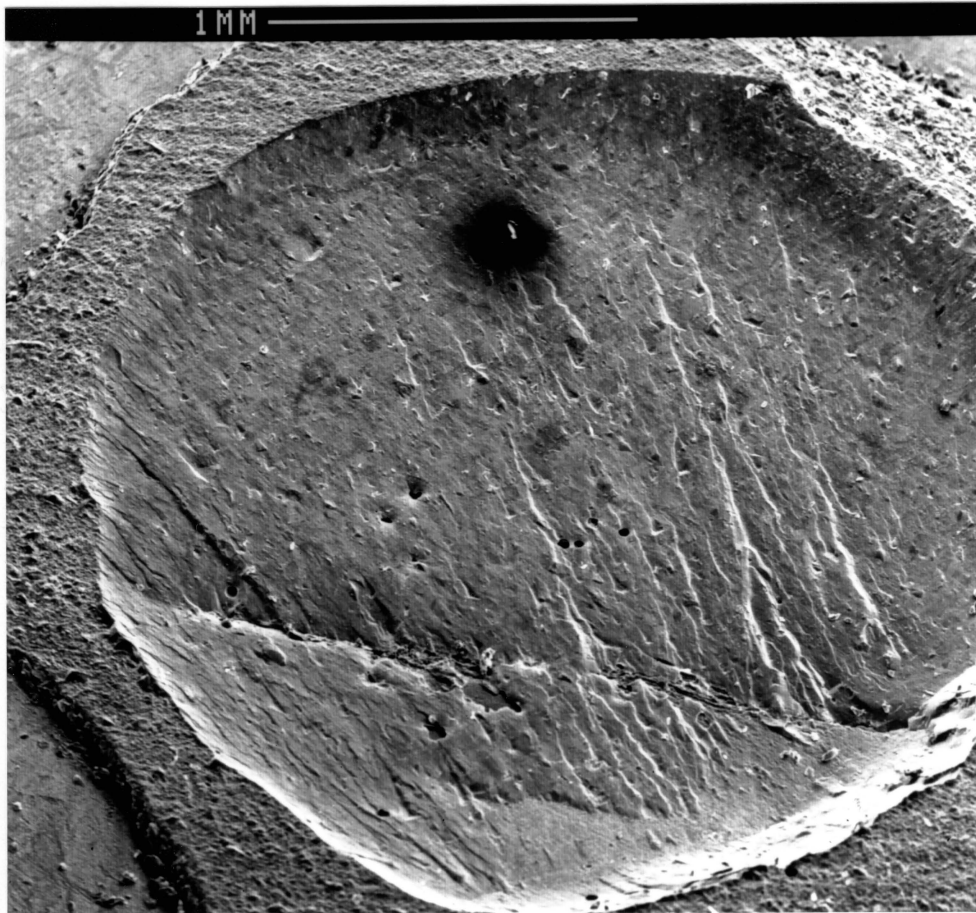


Abb. 8.5-1: Klebefläche im Schmelz nach der Abscherung. Präparation: Schmelz mit 1200 grit Schleifpapier beschliffen, 60 Sekunden mit 35 %iger Phosphorsäure geätzt, gut mit dest. Wasser gespült, Schmelzadhäsiv in dünner Schicht aufgetragen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Füllungskunststoff im Glasring aufgetragen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert. Vergrößerung 33 fach. Ausriß im Schmelz erkennbar.

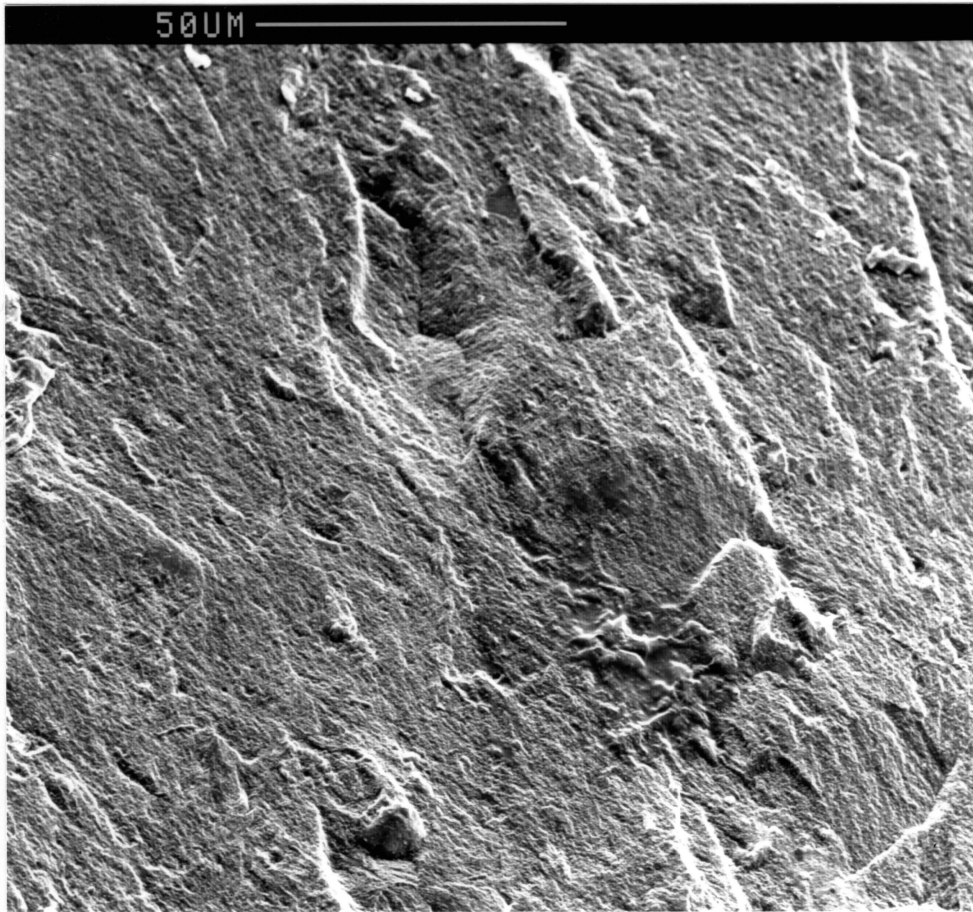


Abb. 8.5-2: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 8.5-1, jedoch Vergrößerung 540 fach.

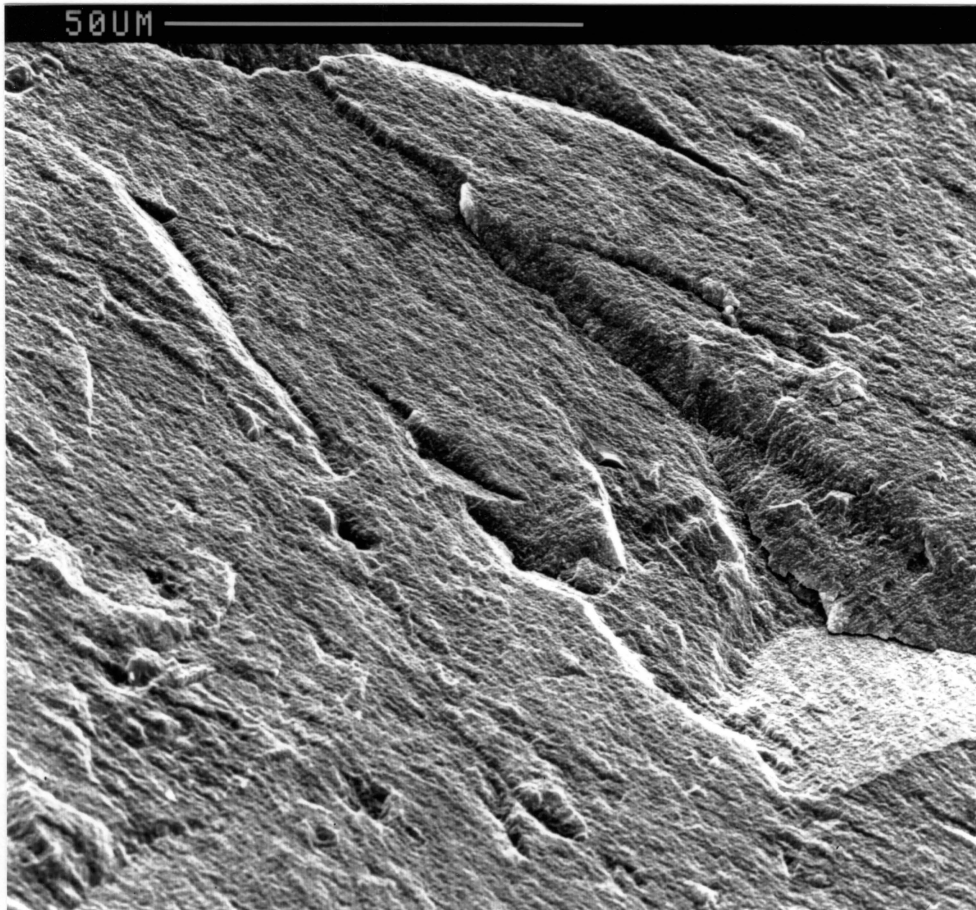


Abb. 8.5-3: Klebefläche im Dentin nach der Abscherung. Präparation: Dentin mit 1200 grit Schleifpapier beschliffen, Phosphorsäureester-Haftvermittler in acetonischer Zubereitung aufgetragen, 60 Sekunden einwirken lassen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Schmelzadhäsiv in dünner Schicht aufgetragen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Füllungskunststoff im Glasring aufgetragen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert. Vergrößerung 730 fach. Ausriß im Kunststoff erkennbar.

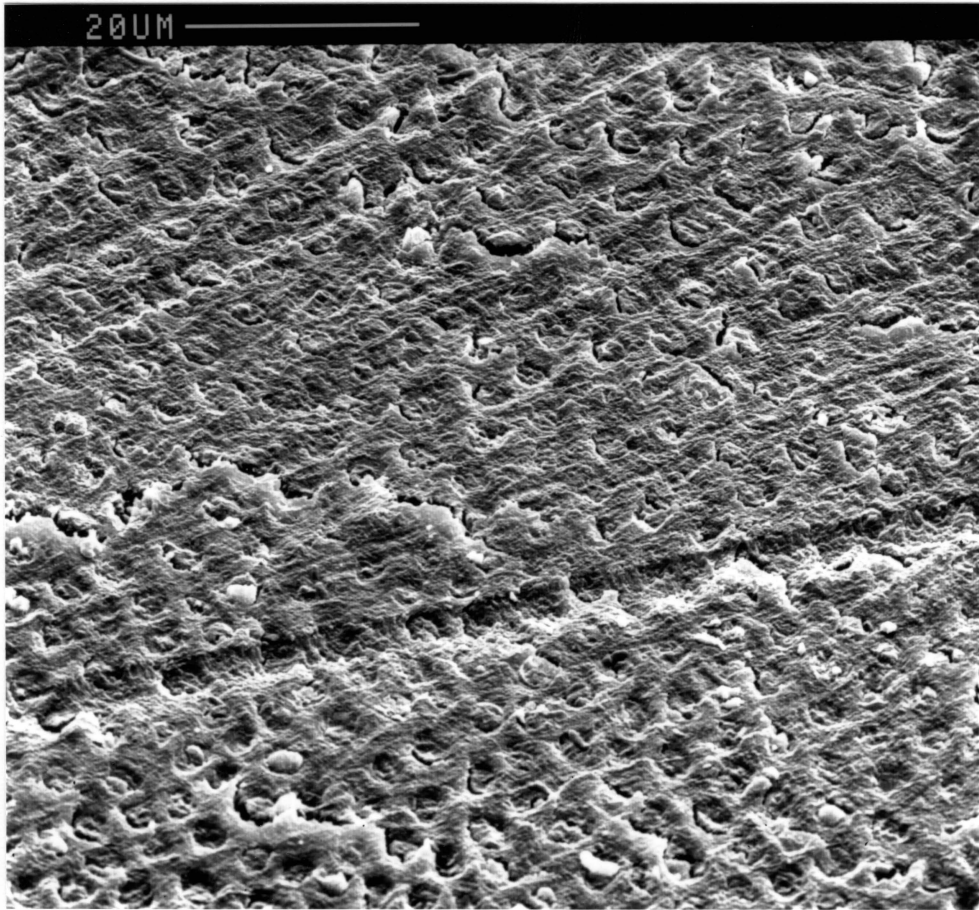


Abb. 8.5-4: Klebefläche im Dentin nach der Abscherung. Präparation: Dentin mit 1200 grit Schleifpapier beschliffen, Pyrophosphorsäure-ester/Phosphorsäureester-Haftvermittler in acetonischer Zubereitung aufgetragen, 60 Sekunden einwirken lassen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Schmelzadhäsiv in dünner Schicht aufgetragen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Füllungskunststoff im Glasring aufgetragen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert. Vergrößerung 1000 fach. Ausriß in der Klebefläche erkennbar, Klebefläche z. T. noch vollständig mit Kunststoff bedeckt. Dentintubuli sind mit Kunststoff gefüllt.

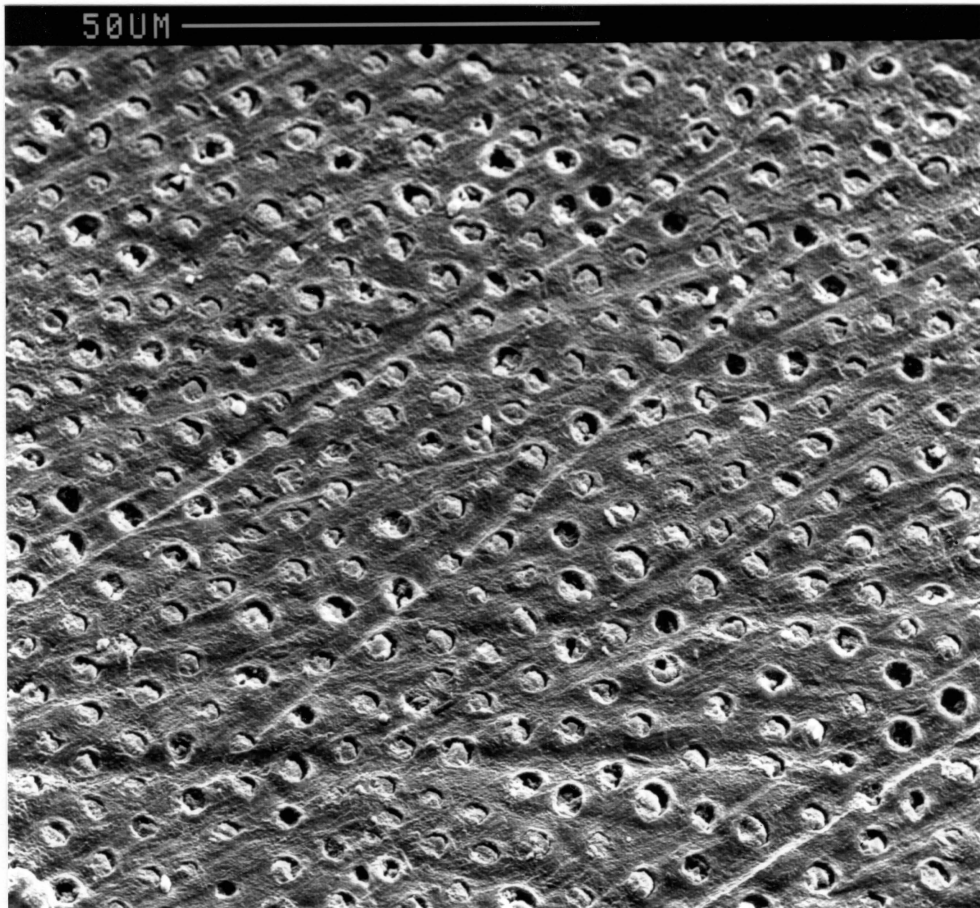


Abb. 8.5-5: Klebefläche im Dentin nach der Abscherung. Präparation: Dentin mit 1200 grit Schleifpapier beschliffen, Pyrophosphorsäure-ester/Phosphorsäureester-Haftvermittler in acetonischer Zubereitung aufgetragen, 60 Sekunden einwirken lassen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Schmelzadhäsiv in dünner Schicht aufgetragen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Füllungskunststoff im Glasring aufgetragen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert. Vergrößerung 730 fach. Ausriß in der Klebefläche erkennbar, Klebefläche nicht mit mehr mit Kunststoff bedeckt. Dentintubuli sind mit Kunststoff gefüllt.

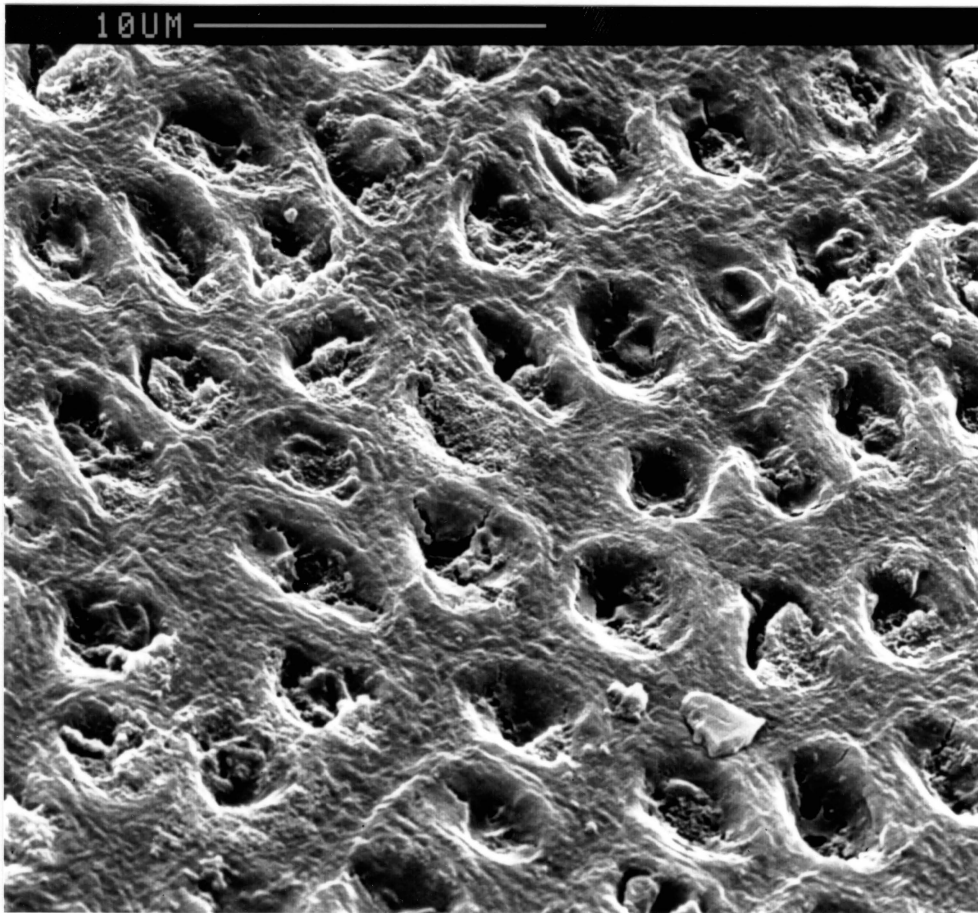


Abb. 8.5-6: Klebefläche im Dentin nach der Abscherung. Präparation: Dentin mit 1200 grit Schleifpapier beschliffen, Schmelzadhäsiv 20 %ig in Aceton aufgetragen, 60 Sekunden einwirken lassen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert, Füllungskunststoff im Glasring aufgetragen, 20 Sekunden mit Licht polymerisiert. Vergrößerung 3100 fach. Ausriß in der Klebefläche erkennbar, Klebefläche nicht mit mehr mit Kunststoff bedeckt. Dentintubuli sind mit Kunststoff gefüllt.

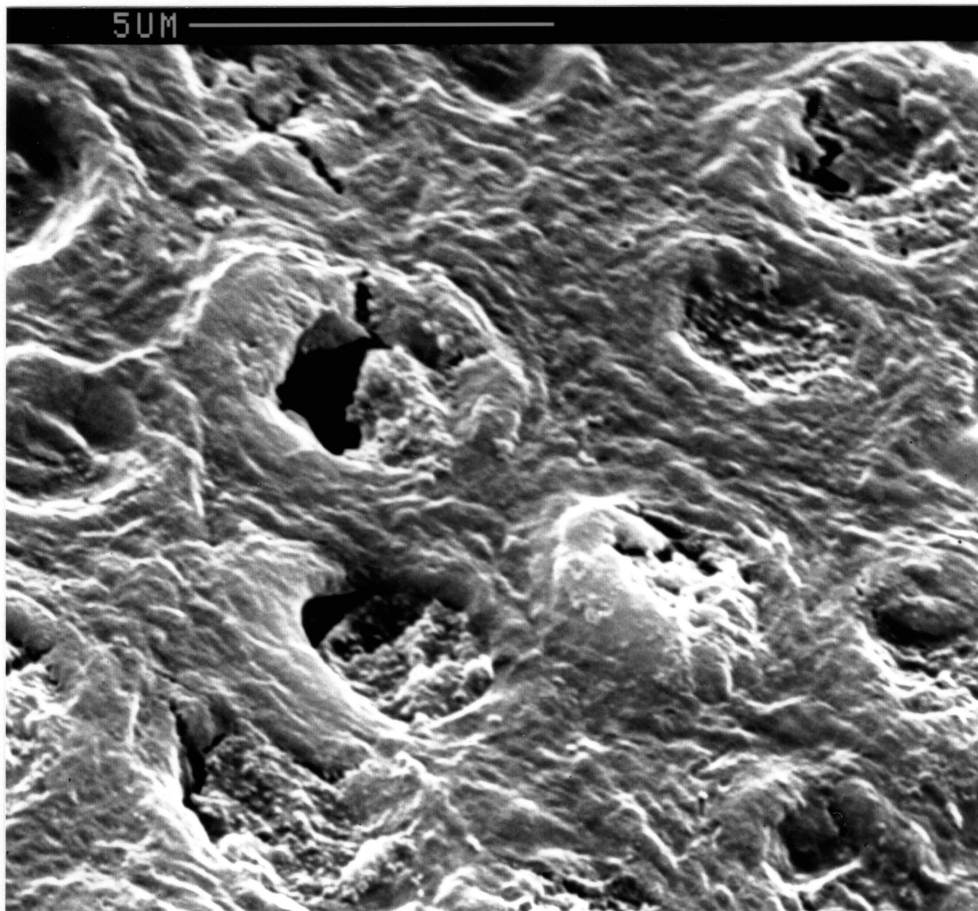


Abb. 8.5-7: Derselbe Sachverhalt wie in Abb. 8.5-6, jedoch Vergrößerung 6400 fach.

8.6 Entwicklung einer Theorie zum Verbund Kunststoff/Zahn

8.6.1 Verbundtheorie Kunststoff/Zahnschmelz

Hinsichtlich des Verbundes zum Zahnschmelz unter Anwendung der Säure-Ätz-Technik (siehe Abschnitt 4.3.1.2) sind sicher alle Fragestellungen ausreichend untersucht und geklärt. Hier kommt die Haftung durch mikromechanische Verankerungen zustande. Wie in den Abschnitten 7.3, 7.3.1 bis 7.3.3 dargestellt wurde, gibt es unterschiedliche Möglichkeiten, solche Mikroverankerungen zu erzeugen. Hierzu können sowohl unterschiedliche Mineralsäuren und organische Säuren als Komplexbildner eingesetzt werden. Alle diese Konditionierungsmittel führen zu einer Demineralisation des Zahnschmelzes, die bevorzugt entlang bestimmter Bezirke erfolgt (Schmelzprismen), und so ein retentives Muster schafft.

Auch die eigenen Haftvermittler (Phosphorsäureester- und Pyrophosphorsäureester-Haftvermittler) zeigen zwar eine nicht so hohe Haftung zum Zahnschmelz erreichen, wie sie durch Anwendung der Säure-Ätz-Technik möglich ist, aber doch immerhin eine ganz beachtliche. Hierbei sind die Haftwerte, die mit dem Phosphorsäureester Haftvermittler erzielt werden, geringfügig höher als die mit dem Pyrophosphorsäureester-Haftvermittler.

Unter Zugrundelegung der in den Abschnitten 7.3.4 und 7.3.5 dargestellten Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, daß auch die Haftung der eigenen Haftvermittler z. T. darauf zurückzuführen ist, daß diese, ebenso wie die Säuren und Komplexbildner, eine demineralisierende Wirkung auf den Zahnschmelz ausüben. Hierdurch werden ebenfalls Mikroretentionen geschaffen. Beachtenswert hierbei ist

jedoch, daß die eigenen Haftvermittler wesentlich schwächer in ihrer entkalkenden Wirkung sind, was vor allem hinsichtlich einer sehr viel schwächeren Zerstörung des Zahnschmelzes von Bedeutung ist.

Diese schwache entkalkende Wirkung konnte auch nur bei den reinen, d. h. nicht in Aceton zubereiteten Haftvermittlern, beobachtet werden. Die acetonischen Zubereitungen der Haftvermittler zeigten so gut wie keine demineralisierende Wirkung. Allerdings schien es so, daß nach Konditionierung des Schmelzes mit diesen Zubereitungen und nachfolgendem Abspülen mit Aceton (siehe Abschnitte 7.3.4 und 7.3.5) immer noch geringe Rückstände des Haftvermittlers auf dem Schmelz zurückgeblieben waren. Auch die REM-Aufnahmen der Klebeflächen nach der Abscherung (siehe Abschnitt 8.5) zeigen, daß der Bruch im Kunststoff erfolgt ist und nicht an der Klebefläche. Diese Beobachtungen in Verbindung mit den immerhin recht hohen Haftwerten (siehe Abschnitt 8.3.1) sprechen dafür, daß neben mikromechanischen Verankerungen geringen Ausmaßes, ebenfalls rein adhäsive Kräfte zum Tragen gekommen sein müssen.

Dennoch bleibt abschließend festzuhalten, daß der Verbund zum Zahnschmelz mit der konventionellen Säure-Ätz-Technik wesentlich stärker ist und somit zunächst auch höhere Sicherheit in sich birgt. Für die eigenen Haftvermittler wäre es in jedem Fall notwendig, eine klinische Studie durchzuführen, um sicherzustellen, daß sie wirklich zu einem festen und dauerhaften Verbund zum Zahnschmelz führen.

8.6.2 Verbundtheorie Kunststoff/Dentin

Unter Berücksichtigung aller literaturbekannten Ergebnisse, wie sie im gesamten Abschnitt 4.3.2 dargestellt wurden sowie der eigenen Untersuchungen hinsichtlich der Einflüsse verschiedener Konditionierungsmittel auf das Dentin (siehe Abschnitte 7.4. 7.4.1 bis 7.4.3), kommen wir zu folgenden Schlußfolgerungen bezüglich der Dentinhaftung:

Alle Konditionierungsmethoden des Dentins, die vor Anwendung der bislang bekannten Haftvermittler durchgeführt werden müssen, verursachen ganz eindeutig eine Demineralisation der Dentinoberfläche, die mehr oder weniger stark ausgeprägt sein kann. Hierdurch wird die faserige Kollagenstruktur des Dentins freigelegt und die Dentintubuli werden je nach Konditionierungsmittel mehr oder weniger stark geöffnet. Das jeweilige Adhäsiv kann zum einen in die Tubuli, zum anderen aber auch zwischen das freiliegende – von den Hydroxylapatitkristalliten befreite – Kollagenfasergeflecht penetrieren und sich dort nach der Polymerisation verankern. Auch wenn die Tubuli nicht deutlich eröffnet werden (Entkalkung des peritubulären Dentins) kann ein Adhäsiv, welches dünnflüssig genug ist, hineinpenetrieren, wie unsere Untersuchungen gezeigt haben (Abschnitt 8.4).

Auch die eigenen Adhäsive führen in ihrer reinen Form zu einer schwachen Entkalkung und Eröffnung der Dentintubuli. In ihrer acetonischen Zubereitung ist diese Wirkung jedoch so gut wie nicht mehr vorhanden. Behandelt man die Dentinoberfläche mit der acetonischen Zubereitung eine bestimmte Zeit lang, spült dann die Oberfläche wieder gut mit Aceton ab, so kann im Rasterelektronenmikroskop deutliche Rückstände des Adhäsives sowie auch einen Verschuß der Tubuli durch das Adhäsiv erkennen. Auch die REM-Aufnahmen der abge-

scherten Klebeflächen zeigen, daß die Brüche immer im Kunststoff und nicht an der Klebefläche stattgefunden haben. Die acetonischen Zubereitungen penetrieren auch in nicht durch Säureätzung eröffnete Dentintubuli hinein. Die mit den eigenen Haftvermittler-Zubereitungen erzielten Haftwerte sind beachtlich und liegen auch nach langer Wasserlagerung deutlich über denen des Vergleichsadhäsives, welches keine Wirksubstanzen enthält.

Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse gehen wir davon aus, daß die Dentinhaftung zumindest bei den eigenen Haftvermittlern aufgrund einer Kombination von mikromechanischer Verankerung und adhäsiven Kräften zustande kommt. Die adhäsiven Kräfte scheinen hier zu überwiegen. Ein Vorteil der eigenen Haftvermittler liegt in der Tatsache, daß bei ihnen eine vorherige Konditionierung des Dentins mit Säuren oder Komplexbildnern entfällt.

Inwieweit die eigenen Haftvermittler allerdings wirklich zum Einsatz in vivo geeignet sind, kann nur eine klinische Studie belegen. Die hier dargestellten Ergebnisse sind also unter diesem Vorbehalt zu sehen.

Auch bei den anderen in der Literatur beschriebenen Haftvermittlern kommt die Haftung sicher aufgrund physikalischer und chemischer Kräfte zustande. Da bei diesen aber immer eine Konditionierung vorgeschrieben wird, die zu einer deutlichen Demineralisation des Dentins führt, liegt der Verdacht nahe, daß hier die physikalischen Kräfte überwiegen.

Im übrigen scheint uns auch ein ganz wichtiger Grund für die gute Haftung, die mit unseren Haftvermittlern erzielt werden kann, in

der Tatsache zu liegen, daß wir in acetonischer Lösung unter hoher Verdünnung der Wirksubstanzen arbeiten. Das Aceton kann in mehrfacher Hinsicht bedeutsam für eine gute Haftung sein:

- Das Aceton ist in der Lage das Dentin hervorragend zu benetzen und somit die Wirksubstanz in einen engen Kontakt mit der Substratoberfläche zu bringen. Welche Bedeutung die Benetzung für eine erfolgreiche Klebung hat wurde in Abschnitt 3.1 ausführlich erläutert.
- Weiterhin ermöglicht das Aceton der Wirksubstanz eine ausgezeichnete Penetration in alle vorhandenen mikromechanischen Verankerungen. Dieser Wirkung des Acetons ist sicher auch die Tatsache zu verdanken, daß das mit Aceton verdünnte Schmelzadhäsiv ebenfalls geringe Haftwerte zeigte.
- Darüberhinaus ist das Aceton auch mit Wasser sehr gut mischbar und verdunstet sehr rasch. Hierdurch kommt ihm ebenfalls eine gewisse trocknende Wirkung zu, was ebenfalls zu einem besseren Kontakt zwischen Wirksubstanz und Substratoberfläche beiträgt.

9 Schlußfolgerungen für den Verbund Kunststoff/Zahn

Wie für alle Klebungen gilt auch für den Verbund Kunststoff/Zahn daß Festigkeit und Dauerhaftigkeit am besten durch eine Kombination aus mikromechanischer Verankerung und adhäsiver Bindung zu erreichen sind. Zur Erreichung dieses Zieles ist es zunächst erforderlich, Schmelz- und Dentinflächen von allen losen und lockeren Bestandteilen sowie von anderen Verunreinigungen anorganischer oder organischer Natur zu befreien. Dies geschieht durch physikalische (Beschleifen, Abspülen mit Wasser) und/oder chemische (Säuren, Komplexbildner) Prozesse.

Bei Auswahl der Konditionierungsmittel ist vor allem darauf zu achten, daß deren demineralisierende Wirkung nicht zu stark ist. Dies gilt vor allem bezüglich des Dentins, wo eine Entkalkung aus physiologischen Gründen nicht wünschenswert ist.

Auch können die Haftmittler selbst, wie es bei den eigenen Haftmittlern, die in dieser Arbeit beschrieben werden, der Fall ist, eine gewisse Konditionierung der Zahnoberflächen verursachen. In diesen Fällen kann eine vorherige Behandlung mit anderen Chemikalien entfallen.

Beim Zahnschmelz können ausreichende Haftkräfte bislang in der Regel nur durch vorherige Säureätzung und damit ausschließlich aufgrund mechanischer Verankerung erreicht werden. Dies liegt ganz sicher an der sehr dichten Struktur des Schmelzes.

Beim Dentin kommen darüberhinaus teilweise bestimmt auch adhäsive Kräfte zum Tragen. Hierfür müssen die verwendeten Haftvermittler

geeignet sein, Wasserstoffbrückenbindungen, Komplexbindungen oder andere chemische Bindungen zu den Zahnhartsubstanzen auszubilden. Es kommen beispielsweise Phosphorsäureester-, Pyrophosphorsäureester-, Carboxyl-, Amino-, Keto- oder Aldehydgruppen in Frage.

Die Haftvermittler müssen in einer Zubereitung hergestellt werden, die geeignet ist Schmelz und Dentin ausgezeichnet zu benetzen. Hier sind vor allem niedrig siedende, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Lösungsmittel, wie Aceton oder Ethanol, geeignet. Nach unseren Erfahrungen ist Aceton besonders gut geeignet.

Weiterhin müssen die Haftvermittler sich gut polymerisieren lassen, damit sie auch eine mechanisch ausreichend feste Schicht bilden. An diese Schicht muß wiederum der eigentliche Füllungskunststoff anpolymerisiert werden können.

Hinsichtlich der Schmelzhaftung wären Haftvermittler wünschenswert, bei denen die bislang übliche stark destruktive Vorbehandlung mit Säuren entfallen könnte. Hier könnten unsere Haftvermittler vielleicht einen ersten Anhaltspunkt bieten.

Die Haftkräfte, die mit unseren Haftvermittlern zum Dentin erreicht werden, erscheinen gut, vor allem auch unter dem Aspekt, daß sie nur eine geringfügige Entkalkung des Dentins bewirken.

Für alle Haftvermittler gilt jedoch, daß ausschließlich der klinische Test über ihre Eignung entscheiden kann und darf. Hier müssen dann natürlich auch die toxikologischen Aspekte sorgfältig berücksichtigt werden.

Abschließend bleibt aber noch ein ganz wesentlicher Gesichtspunkt zu berücksichtigen, wenn man über Klebungen zu den Zahnhartsubstanzen spricht. Dieser liegt darin, daß alle heute verwendeten Zahnfüllungskunststoffe bei der Polymerisationsreaktion einer nicht unerheblichen Schrumpfung um etwa 2 - 3 % (V/V) unterliegen [1 - 7]. Müssen nun mehrflächige Füllungen hergestellt werden, so werden an den Klebeflächen nicht unerhebliche Schrumpfkraften wirksam, die durchaus zu einem Abreißen des Materials von den Klebeflächen führen können. Dies bedeutet, daß zukünftig vor allem auch die Volumenkontraktion des Füllungskunststoffes beherrscht, d. h. reduziert bzw. ausgeschaltet werden muß, um eine erfolgreiche Klebung an den Zahnhartsubstanzen sicherzustellen.

10 Zusammenfassung

Ausgehend von den allgemeingültigen Grundlagen wie sie in Technik, Human- und Zahnmedizin ihre Gültigkeit haben, werden die Kunststoffverbundsysteme insbesondere hinsichtlich ihrer dentalen Bedeutung beschrieben.

Nach einer Abhandlung der theoretischen Grundlagen zur Haftung wird anhand der Literatur ein umfassender Überblick über die dentalen Werkstoffverbunde auf Kunststoffbasis gegeben. Hierbei werden die Verbunde zu Metallen, Gläsern und Keramiken ebenso berücksichtigt wie zu den natürlichen Zahnhartsubstanzen.

Die Problemstellung der eigenen Untersuchungen, die in dieser Arbeit beschrieben werden, liegt in der Erforschung unterschiedlicher Konditionierungsmethoden für die natürlichen Zahnhartsubstanzen sowie der Synthese eigener Haftvermittler, mit der Zielsetzung, eine verbesserte Haftung vor allem zum Dentin zu erreichen. Die Auswahlkriterien, Synthese, Analytik und Auswirkung der eigenen Haftvermittler auf die natürlichen Zahnhartsubstanzen werden beschrieben. Zur Untersuchung wird das Rasterelektronenmikroskop eingesetzt, und es werden Abschertests durchgeführt.

Weiterhin werden unterschiedliche Präparations- und Entwässerungsmethoden für die natürlichen Zahnhartsubstanzen untersucht und beschrieben.

Abschließend wird eine Theorie zum Verbund Kunststoff/Zahn entwickelt, und es werden Empfehlungen gegeben, um diesen Verbundmechanismus zu verbessern.

11 Literaturverzeichnis

Literatur zu Kapitel 1

- [1] Christen, H. R.
Grundlagen der Organischen Chemie
Verlag Salle, Frankfurt/M., 1982
- [2] Heller, G., R. Janda, J. Matthieu
Investigations of the polyborate equilibria in aqueous solutions by ^{11}B -NMR- and Ramanspectroscopy.
Inorg Chem Acta 107/108 (1980)
- [3] Hollemann, A. F., N. Wiberg
Lehrbuch der Anorganischen Chemie
Verlag de Gruyter, Berlin, 1985
- [4] Janda, R.
Röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen an festen und gelösten Ammoniumpolyboraten im Vergleich zu Alkaliboraten.
Dissertation
Freie Universität Berlin, Fachbereich Chemie, 1979
- [5] Janda, R., G. Heller
 ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchungen an wäßrigen Polyboratlösungen.
Z Naturforsch **34b** 1078/1083 (1979)
- [6] Janda, R., G. Heller
IR- und Ramanspektren isotop markierter Tetra- und Pentaborate. Spectrochimica Acta **36A** 997/1001 (1980)
- [7] Janda, R., G. Heller
Ramanspektroskopische Untersuchungen an festen und gelösten Polyboraten.
Z Naturforsch **34b** 585/590 (1979)
- [8] Janda, R., G. Heller, J. Pickardt
Die Kristallstruktur von synthetischem Ammoniumtetraboratdihydrat, $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Z Kristallographie **154** 1/9 (1981)
- [9] Janda, R.
Kunststoffverbundsysteme - Grundlagen, Anwendungen, Herstellung, Prüfung
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1989
- [10] Noll, W., G. Hecht, H. Rothert
Chemie und Technologie der Silicone
Verlag Chemie, Weinheim, 1968

Literatur zu Kapitel 2

- [1] Janda, R.
Kunststoffverbundsysteme - Grundlagen, Anwendungen,
Herstellung, Prüfung
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1989
- [2] Albrecht, W., H. Herlinger in H. Batzer
Polymere Werkstoffe, Band III, Technologie 2, S. 395/493
Thieme Verlag, Stuttgart, 1984
- [3] Allen, P. E. M., C. R. Patrick
Kinetics and Mechanisms of Polymerization Reactions
John Wiley & Sons, New York, 1974
- [4] Batzer, H.
Polymere Werkstoffe, Band I, Chemie und Physik
Thieme Verlag, Stuttgart, 1985
- [5] Buonocore, M. G.
A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling
materials to enamel surfaces.
J Dent Res **34** 849/853 (1955)
- [6] Christen, H. R.
Grundlagen der Organischen Chemie
Verlag Salle, Frankfurt/M., 1982
- [7] Edwards, R. O., F. G. V. Thomasz
Evaluation of acrylic bone cements and their performance
standards.
J Biomed Mat Res **15** 543/551 (1981)
- [8] Elias, H.-G.
Makromoleküle
Hüthig & Wepf Verlag, Basel, 1981
- [9] Encyclopedia of Polymer Science and Technology
Interscience Publ., New York.
- [10] Eyerer, P., M. Kurth, R. Ellwanger, H. Mädler, H.-A.
Federof, A. Siegmann
Ultrahochmolekulares Polyethylen für Gelenkprothesen.
Kunststoffe **77** 617/622 (1987)
- [11] Freitag, Th. A., St. L. Cannon
Fracture and fatigue characteristics of bone cements.
J Biomed Mat Res **13** 343/342 (1979)
- [12] Gächter, R., H. Müller
Taschenbuch der Kunststoff-Additive
Hanser Verlag, München, 1983
- [13] Groß, A.
Kunststoffe in der Zahnmedizin.
Chem. in uns. Zeit **13** 142/146 (1979)
- [14] Grünert, A., G. Ritter
Veränderungen physikalischer Eigenschaften der sogenannten
Knochenzemente nach Beimischung von Fremdstoffen.

- Arch orthop Unfall-Chir **78** 336/342 (1974)
- [15] Grünthaler, K. H., J. Schlichting in J. Schlichting
Verbundwerkstoffe, Reihe Kontakt und Studium, Band 25,
S. 45/54
Lexika-Verlag, Grafenau (BRD), 1978
- [16] Gysling, H., G. Illmann, H. H. Gehrt, P. Hofmann in
H. Batzer
Polymere Werkstoffe, Band II, Technologie 1
Thieme Verlag, Stuttgart, 1984
- [17] Haas, S. S., G. Dickson, G. M. Brauer
A proposed specification for acrylic bone cement
J Biomed Mat Res **9** 105/117 (1975)
- [18] Haas, S. S., G. M. Brauer, G. Dickson
A characterization of polymethylmethacrylate bone cement.
J Bone Joint Surg **57A** 380/391 (1975)
- [19] Hessert, G. R.
Bruchfestigkeit und Struktur des Knochenzementes Palacos nach
Zusatz von Gentamycin-Sulfat.
Arch orthop Unfall-Chir **69** 289/299 (1971)
- [20] Houben-Weyl
Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage
Thieme Verlag, Stuttgart
- [21] Jaffe, W. L., R. M. Rose, E. L. Radin
On the stability of the mechanical properties of self-curing
acrylic bone cement.
J Bone Joint Surg **56A** 1711/1714 (1974)
- [22] Janda, R.
Der Stand der Entwicklung auf dem Gebiet der Zahnfüllungs-
kunststoffe.
Quintessenz **39** 1067/1073, 1243/1253, 1393/1398 (1988)
- [23] Janda, R.
in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 8
Chap. 5. Dental Materials
Synthetic Resins. S.277/284
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987
- [24] Janda, R.
Die Konditionierung der Zahnhartsubstanzen mit Säuren und
Komplexbildnern. Teil I: Der Zahnschmelz.
Phillip Journal **5** 210 (1988)
- [25] Labitzke, R., M. Paulus
Intraoperative Temperaturmessungen in der Hüftchirurgie
während der Polymerisation des Knochenzementes Palacos.
Arch. orthop. Unfall-Chir. **79** 341/346 (1974)
- [26] Lucke, H.
Kleb- und Dichtstoffe: Herkunft, Aufbau, Wirkung, Anwendung
und Arbeitssicherheit.
Adhäsion **29**, Heft 6, 22/31 (1985)

- [27] Lutz, F.
Die Adhäsiv-Versiegelung.
Schweiz M'schr Zahnheilk **84** 1082/1112 (1974)
- [28] Margolis, J. M.
Kunststoffe **68** 707 (1978)
- [29] Mark, H. F.
High Polymers
Interscience Publ., New York
- [30] Menges, G., H. Brintrup in H. Batzer
Polymere Werkstoffe, Technologie 2, Band III, S.494/535
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984
- [31] Noll, W., G. Hecht, H. Rothert
Chemie und Technologie der Silicone
Verlag Chemie, Weinheim, 1968
- [32] Odian, G.
Principles of Polymerization
John Wiley & Sons, New York, 1981
- [33] Pourdeyhimi, B., H. D. Wagner, P. Schwartz
A comparison of mechanical properties of discontinuous Kevlar
29 fibre reinforced bone dental cements.
J Mat Sci **21** 4468/4474 (1986)
- [34] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie
4. Auflage
Verlag Chemie, Weinheim
- [35] Ungethüm, M., J. Hinterberger
Die Normung von Implantatwerkstoffen am Beispiel
"Knochenzemente".
Z Orthop **116** 303/311 (1978)

Literatur zu Kapitel 3

- [1] Potente, H. in H. Batzer
Polymere Werkstoffe, Technologie 2, Band II, S. 193/234
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984
- [2] Brewis, D. M., J. Comyn
Advances in Adhesives
Warwick Publ., Birmingham, 1983
- [3] Forster, E. in H. Batzer
Polymere Werkstoffe, Technologie 2, Band III, S. 259/271
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984
- [4] Hennemann, O.-D. in
Fertigungssystem Kleben
Fachtagung an der Technischen Universität Berlin
TUB-Dokumentation Kongresse und Tagungen, Heft 21, S. 236
1984
- [5] Janda, R.
Kunststoffverbundsysteme - Grundlagen, Anwendungen,
Herstellung, Prüfung
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1989
- [6] Michel, M.
Adhäsion und Klebtechnik
Hanser Verlag, München, 1969
- [7] Pfulb, F. in
Fertigungssystem Kleben
Fachtagung an der Technischen Universität Berlin
TUB-Dokumentation Kongresse und Tagungen, Heft 21, S. 223
1984
- [8] Reynolds, G. E. J. in D. J. Alner
Aspects of Adhesion, Band 6, S. 96
University of London Press, London, 1971
- [9] Wake, W. C.
Adhesion and the Formulation of Adhesives
Elsevier Appl. Sci. Publ., London, 1986
- [10] Wuich, W.
Eine neue Technologie der Klebtechnik: Klebstoffolien.
Gummi, Asbest, Kunststoffe **40** 497/500 (1987)

Literatur zu Kapitel 4

- [1] Abendroth, R., K. Bößmann
Variationen der Ätzmuster an Schmelzoberflächen nach
Behandlung mit verschiedenen Ätzmitteln.
Dtsch Zahnärztl Z **34** 181/184 (1979)
- [2] Adriaens, P. A., J. de Doever
Struktur des Dentins im Rasterelektronenmikroskop:
Konsequenzen für die Klinik.
Stomatol DDR **31** 736/753 (1981)
- [3] Asmussen, E., R. L. Bowen
Effect of acidic pretreatment on adhesion to dentin mediated
by GLUMA.
J Dent Res **66** 1386/1388 (1977)
- [4] Asmussen, E., E. C. Munksgaard
Bonding of restorative resins to dentin promoted by mixtures
of aldehydes and active monomers.
Int Dent J **35** 160/165 (1985)
- [5] Asmussen, E., E. C. Munksgaard
Bonding of restorative resins to dentine: status of dentine
adhesives and impact on cavity design and filling techniques.
Int Dent J **38** 97/104 (1988)
- [6] Asmussen, E.
Clinical relevance of physical, chemical, and bonding
properties of composite resins.
Op Dent **10** 61/73 (1985)
- [7] Asmussen, E., C. K. Munksgaard
Beschichtungsmaterial für kollagenhaltige Materialien.
Deutsche Offenlegungsschrift 35 10 611 vom 25.09.1986
- [8] Bartelke, W.
Über die Karies am geätzten Schmelz
Dissertation am Fachbereich Medizin der Johannes-Gutenberg-
Universität, Mainz, 1981
- [9] Barzilay, I., M. L. Myers, L. B. Cooper, G. N. Graser
Mechanical and chemical retention of laboratory cured
composite to metal surfaces.
J Prosth Dent **59** 131/137 (1988)
- [10] Berggren, G., M. Brännström
The rate of flow in dentinal tubules due to capillary
attraction.
J Dent Res **44** 408/415 (1965)
- [11] Berry, E. A., W. N. van der Lehr, H. K. Herrin
Dentin surface treatments for the removal of the smear layer:
an SEM study.
J Am Dent Ass **115** 65/67 (1987)
- [12] Blunck, U.
Der Einfluß von Dentinhaftmitteln auf die marginale
Adaptation von Komposit-Füllungen in vitro.
Dissertation an der Poliklinik für Zahnerhaltung und

Parodontologie des Fachbereiches Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Freien Universität Berlin, 1987

- [13] Bowen, R. L.
Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues.
XXII. The effect of a cleanser, mordant, and PolySAC on
adhesion of a composite resin and dentin.
J Dent Res 59 809/814 (1980)
- [14] Bowen, R. L., M. S. Tung, R. L. Blosser, E. Asmussen
Dentine and enamel bonding agents.
Int Dent J 37 158/161 (1987)
- [15] Bowen, R. L., E. N. Cobb, J. E. Rapson
Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues:
Improvement in bond strength to dentine.
J Dent Res 61 1070/1076 (1982)
- [16] Bowen, R. L.
Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues.
XXII: The effects of a cleanser, mordant, and polySAC on
adhesion between a composite resin and dentine.
J Dent Res 59 809/814 (1980)
- [17] Bowen, R. L.
Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues.
XIX: Solubility of dentinal smear layer in dilute acidic
buffers.
Int Dent J 28 97/104 (1978)
- [18] Bowen, R. L.
Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues.
VII: Metal salts as mordants for coupling agents.
In: H. D. Moskowitz, G. T. Ward, E. D. Woolridge: Dental
adhesive materials. Proceedings: Symposium held november
8.9.1973, at the Hunter-Bellevue School of Nursing, New York
City, Prestige Graphic Services, pp. 205/221, 1974
- [19] Bowen, R. L.
Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues.
III: Bonding to dentine improved by pretreatment and the use
of a surface-active comonomer.
J Dent Res 44 906/911 (1965).
- [20] Bowen, R. L., D. N. Misra
Complexes of iron cations with N-phenylglycinate or oxalic
acid.
J Dent Res 65 412/416 (1986)
- [21] Bowen, R. L.
A method for bonding to dentin and enamel.
J Am Dent Ass 107 734/736 (1983)
- [22] Bowen, R. L.
Bonding of restorative materials to dentine: the present
status in the United States.
Int Dent J 35 155/159 (1985)
- [23] Bowen, R. L.
Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues.

- II. Bonding to dentin promoted by a surface-active comonomer.
J Dent Res 44 895/902 (1965)
- [24] Bowen, R. L.
Improving the adhesion of composites to dentin, enamel and other substrates.
Patentanmeldung vom 14.02.1985, PCT/US84/01109
- [25] Bowen, R. L.
Simplified method for obtained strong adhesive bonding of composites to dentin, enamel, and other substrates.
US Patent 4,659,751 vom 21.04.1987
- [26] Boyde, A.
The development of enamel structure.
Proc R Soc Med. 60 923/928 (1967)
- [27] Boyde, A., K. S. Lester
An electron microscope study of fractured dentinal surfaces.
Calcif Tiss Res 1 122/136 (1967)
- [28] Braem, M., P. Lambrechts, G. Vanherle
Clinical evaluation of dental adhesive systems.
Part II: A scanning electron microscopy study.
J Prosth Dent 55 551/560 (1986)
- [29] Brännström, M., G. Johnson
Effect of various conditioners and cleaning agents on prepared dentin surfaces: A scanning electron microscopic investigation.
J Prosth Dent 31 422/430 (1974)
- [30] Brännström, M., K. J. Nordenvall
Bacterial penetration, pulpal reaction and the inner surface of Concise enamel bond. Composite fillings in etched and unetched cavities.
J Dent Res 57 3/6 (1978)
- [31] Brännström, M.
Dentinal and pulpal response. VI. Some experiments with heat and pressure illustrating the movement of odontoblasts into the dentinal tubules.
Oral Surg 15 203/212 (1962)
- [32] Brännström, M., L. A. Lindén, A. Aström
The hydrodynamics of the dentinal tubule and of pulp fluid. A discussion of its significance in relation to dentinal sensitivity.
Caries Res 1 310/317 (1967)
- [33] Brauner, A., W. Krüger, P. Kaden, F. Lampert,
Ch. Mittermayer
Der Einfluß von Dentin-Adhäsiven auf Zellkulturen humaner Gingivafibroblasten.
Dtsch Zahnärztl Z 43 396/399 (1988)
- [34] Buonocore, M. G.
A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces.
J Dent Res 34 849/853 (1955)

- [35] Buonocore, M. G., A. Matsui, A. J. Gwinnett
Penetration of resin dental materials into enamel surfaces
with reference to bonding.
Arch Oral Biol **13** 61/70 (1968)
- [36] Castagnola, C., J. Wirz, R. Garberoglio
Die Schmelzätzung für die konservierende Zahnbehandlung.
Schweiz M'schr Zahnheilkd **85** 975/1011 (1975)
- [37] Chen, R. S., S. S. Jien
The sealing ability of 5 dentin adhesive agents in composite
resin fillings.
J Formosan Med Assoc **85** 74/79 (1986)
- [38] Chohayeb, A. A.
Bonding to tooth structure: clinical and biological
considerations.
Int Dent J **38** 105/111 (1988)
- [39] Christodoulou, A.
Zytotoxische Untersuchungen mit 5 Kavitätenlacken.
Dtsch Zahnärztl Z **41** 182/184 (1986)
- [40] Cooper, L. F., M. L. Myers, D. G. A. Nelson,
A. S. Mowery
Shear strength of composite bonded to laser-pretreated
dentin.
J Prosth Dent **60** 45/49 (1988)
- [41] Council on Dental materials, Instruments and Equipment
Dentin bonding systems: an update.
J Am Dent Ass **114** 91/95 (1987)
- [42] Culler, S. R., H. Ishida, J. L. Koenig
The silane interphase of composites: effects of process
conditions on 3-Aminopropyltri-ethoxysilane.
Polym Comp **7** 231/238 (1986)
- [43] Darbyshire, P. A., L. B. Messer, W. H. Douglas
Microleakage of class II composite restorations to dentin
using thermal and load cycling.
J Dent Res **67** 585/587 (1988)
- [44] Dennison, J. B., R. G. Craig
Characterization of enamel surfaces prepared with commercial
and experimental etchants.
J Am Dent Ass **97** 799/805 (1978)
- [45] Dijken, J. W. V. van, P. Hörstedt
The effects of GLUMA and GLUMA/Scotchbond on in vivo marginal
adaptation of a composite resin to dentin.
Dent Mat **5** 165/167. (1989)
- [46] Dijken, J. W. V. van, P. Hörstedt
In vivo adaptation of restorative materials to dentin.
J Prosth Dent **56** 677/681 (1986)
- [47] Dippel, J. W., J. M. P. M. Borggreven,
P. M. M. Hoppenbrowers

- Morphology and permeability of the dentinal smear layer.
J Prost Dent **52** 657/662 (1984)
- [48] Dumsha, T. C., R. J. Sydiskis
Cytotoxicity testing of a dentin bonding system.
Oral Surg, Oral Med, Oral Pathol **59** 637/641 (1985)
- [49] Dumsha, T., G. Biron
Inhibition of marginal leakage with a dentin bonding agent.
J Dent Res **63** 1255/1257 (1984)
- [50] Duncanson, M. G., F. J. Miranda, R. T. Probst
Resin dentin bonding agents - rationale and results.
Quintessence Int **17** 625/629 (1986)
- [51] Dunken, H. H.
Physikalische Chemie der Glasoberfläche
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981
- [52] Eckell, A. in
Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde in der Kunststoff-
technik, S. 27/53
VDI-Verlag, Düsseldorf, 1982
- [53] Eliades, G. C., A. A. Caputo, G. J. Vougiouklakis
Composition, wetting properties and bond strength with dentin
of 6 new dentin adhesives.
Dent Mat **1** 170/176 (1985)3
- [54] Fayyad, M. A., A. C. C. Shortall
Micoleakage of dentine-bonded posterior composite
restorations.
J Dent **15** 67/72 (1987)
- [55] Fearnhead, R. W.
Recent observations on the structure of developing enamel.
Arch Oral Biol Suppl **5** 257/264 (1962)
- [56] Fearnhead, R. W.
Electronmicroscopy of forming enamel.
Arch Oral Biol Suppl **4** 24/28 (1961)
- [57] Frank, R. M., M. Capitant, J. Goni
Electron probe studies of human enamel.
J Dent Res Suppl **45** 672/682 (1966)
- [58] Frazier, P. D.
Adult human enamel: An electron microscopic study of
crystallite size and morphology.
J Ultrastruct Res **22** 1/11 (1968)
- [59] Freitag, Th. A., St. L. Cannon
Fracture and fatigue characteristics of bone cements.
J Biomed Mat Res **13** 343/342 (1979)
- [60] Fuks, A. B., Z. Hirschfeld, R. Grajower
Marginal leakage of cervical resin restorations with a
bonding agent.
J Prost Dent **54** 654/657 (1985)

- [61] Fusayama, T., M. Nakamura, N. Kurosaki, M. Iwaku
Nonpressure adhesion of a new adhesive restorative resin.
J Dent Res **58** 1364/1370 (1979)
- [62] Garberoglio, R., M. Brännström
Scanning electron microscopic of human dentinal tubules.
Arch Oral Biol **21** 355/362 (1976)
- [63] Geis-Gerstorfer, J., G. Frank
Besserer Verbund durch Silanisieren. Ein Fortschritt in der
dentalen Technologie.
dental-labor **34** 1543/1546 (1986)
- [64] Glantz, P. O.
On wettability and adesiveness. A study of enamel, dentine,
some restorative dental materials, and dental plaque.
Odontologisk Revy **20** Suppl. 17 (1969)
- [65] Glas, J.-E.
Studies on the ultrastructure of dental enamel - II: The
orientation of the apatite crystallites as deduced from X-ray
diffraction.
Arch Oral Biol **7** 91/112 (1962)
- [66] Glas, J.-E., M. U. Nylen
A correlated electron microscopic and microradiographic study
of human enamel.
Arch Oral Biol **10** 893/908 (1965)
- [67] Göbel, R., R. Janda, R. Musil, St. Oppawsky, A. Schmidt,
H.-J. Tiller
Deutsches Patent DE P 34 03 894, 1987
US Pantent 4,600,390, 1986
- [68] Gottlieb, E. W., D. H. Retief, H. C. Jamison
An optimal concentration of phosphoric acid as an etching
agent. Part I: Tensile bond strength studies.
J Prosth Dent **48** 48/51 (1982)
- [69] Gross, J. D., D. H. Retief, E. C. Bradley
An optimal concentration of phosphoric acid as an etching
agent. Part II: Microleakage studies.
J Prosth Dent **52** 786/789 (1984)
- [70] Gustafson, G., A. G. Gustafson
Human dental enamel in polarized light and contact
micro-radiography.
Acta Odontol Scand **19** 259/287 (1961)
- [71] Gustafson, A. G.
A morphologic investigation of certain variations in the
structure and mineralization of human dental enamel.
Odont T **67** 361/472 (1959)
- [72] Gwinnett, A. J.
The ultrastructure of the "prismless" enamel of deciduous
teeth.
Arch Oral Biol **11** 1109/1115 (1966)
- [73] Gwinnett, A. J.

- The ultrastructure of the "prismless" enamel of permanent human teeth.
Arch Oral Biol **12** 381/387 (1967)
- [74] Haapasalo, M., D. Örstavik
In vitro infection and disinfection of dentinal tubules.
J Dent Res **66** 1375/1379 (1987)
- [75] Hansen, E. K., E. Asmussen
Comparative study of dentin adhesives.
Scand J Dent Res **93** 280/287 (1985)
- [76] Hansen, E. K.
Effect of three dentin adhesives on marginal adaptation of two light cured composites.
Scand J Dent Res **94** 82/86 (1986)
- [77] Helmcke, J.-G.
Elektronenmikroskopische Strukturuntersuchungen an gesunden und kranken Zähnen.
Dtsch Zahnärztl Z **10** 1461/1478 (1955)
- [78] Helmcke, J.-G., L. Schulz, D. B. Scott
Querstreifung der menschlichen Schmelzprismen.
Dtsch Zahnärztl Z **18** 569/575 (1963)
- [79] Helmcke, J.-G., B. Jahn
Elektronenmikroskopische Untersuchungen über das Dentin im menschlichen Zahn.
Naturwiss **39** 492/493 (1952)
- [80] Hero, H., I. E. Ruyter, M. L. Waarli, G. Hultquist
Adhesion of resins to Ag-Pd alloys by means of the silicoating technique.
J Dent Res **66** 1380/1385 (1987)
- [81] Heymann, H. O., J. R. Sturdevant, W. D. Brunson, A. D. Wilder, T. B. Sluder, St. C. Bayne
Twelve-month clinical study of dentinal adhesives in class V cervical lesions.
J Am Dent Ass **116** 179/ 183 (1988)
- [82] Hinrichsen, C. F. L., M. B. Engel
Fine structure of partielly demineralized enamel.
Arch Oral Biol **11** 65/93 (1966)
- [83] Höhling, H.-J.
Elektronenmikroskopische Untersuchungen am Zahnschmelz und Dentin.
Dtsch Zahnärztebl **15** 119/124 (1961)
- [84] Höhling, H.-J.
Die Bauelemente von Zahnschmelz und Dentin aus morphologischer, chemischer und struktureller Sicht
Carl Hanser Verlag, München, 1966
- [85] Inikoshi, S., Y. Toda, T. Fusayama
Pulpal response to a new adhesive restorative resin.
J Dent Res **61** 1014 (1982)

- [86] Innes, P. B., F. R. Shroff
The structure of the enamel surface: Do all enamel prisms reach the surface?
Aust Dent J 11 316/321 (1966)
- [87] Isokawa, S., Y. Toda, K. Kubota
A scanning electron microscopic observation of etched human peritubular dentin.
Arch Oral Biol 15 1303/1306 (1970)
- [88] Jacobson, Th. E., J. Ch. Chang, P. P. Keri,
L. G. Watanabe
J Prosth Dent 60 570/576 (1988)
- [89] Janda, R.
Der Stand der Entwicklung auf dem Gebiet der Zahnfüllungskunststoffe.
Quintessenz 39 1067/1073, 1243/1253, 1393/1398 (1988)
- [90] Janda, R. in
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 8,
Chap. 5. Dental Materials: Synthetic Resins. S.277/284
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987
- [91] Janda, R.
Die Konditionierung der Zahnhartsubstanzen mit Säuren und Komplexbildnern. Teil I: Der Zahnschmelz.
Phillip Journal 5 210 (1988)
- [92] Janda, R., H. Newesely in R. Voß, H. Meiners
Fortschritte der Zahnärztlichen Prothetik und Werkstoffkunde,
Band III, Zemente, Composites, Adhäsive und Kleber,
S. 394/423
Carl Hanser Verlag, München, 1987
- [93] Janda, R.
Die Konditionierung der Zahnhartsubstanzen mit Säuren und Komplexbildnern. Teil II: Das Dentin.
Phillip Journal 5 265 (1988)
- [94] Janda, R.
Kunststoffverbundsysteme - Grundlagen, Anwendungen, Herstellung, Prüfung
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1989
- [95] Jedrychowski, J. R., A. A. Caputo, J. Prola
Influence of ferric chloride mordant solution on resin-dentin retention.
J Dent Res 60 134/138 (1981)
- [96] Johansen, E.
Microstructure of enamel and dentin.
J Dent Res 43 1007/1020 (1964)
- [97] Johansen, E., H. F. Parks
Electron microscopic observations on sound human dentine.
Arch Oral Biol 7 185/193 (1962)
- [98] Johnson, G., L. Olgart, M. Brännström
Outward fluid flow in dentine under a physiologic pressure

- gradient: Experiments in vitro.
Oral Surg **35** 238/248 (1973)
- [99] Jörgensen, K. D., H. Shimokobe
Adaptation of resinous restorative materials to acid etched
enamel surfaces.
Scand J Dent Res **83** 31/36 (1975)
- [100] Kimura, S., T. Shimizu, B. Fujii
Influence of dentine on bonding of composite resin.
Part I: Effect of fresh dentin and storing conditions.
Dent Mat J **4** 68/80 (1985)
- [101] König, F., J. Holz
Schweiz M'schr Zahnmed **96** 1197/1216 (1986)
- [102] Kramer, I. R. H.
The relationship between dentine sensitivity and movements in
the contents of the dentinal tubules.
Brit Dent J **98** 391/392 (1955)
- [103] Kullmann, W.
Dentinhaft-Komposit und Glasionomer-Zement zur Restauration
zervikaler Läsionen.
Dtsch Zahnärztl Z **40** 922/926 (1985)
- [104] Lenz, H.
Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Schmelzgenese.
Dtsch Zahnärztl Z **13** 991/1005 (1958)
- [105] Lindemann, R. A., W. R. Hume, R. B. Wolcott
Dentin permeability and pulpal response to EDTA.
J Prosth Dent **53** 3341/3343 (1985)
- [106] Lindén, L. A., M. Brännström
Fluid movements in dentine and pulp.
Odontol Revy **18** 227/236 (1967)
- [107] Lipinski, B. W.
Silane lösen Haftprobleme.
Deutsch Farben Zeitschr **28** 207/211 (1974)
- [108] Listgarten, M. A.
Phase-contrast and electron microscopic study of junction
between reduced enamel epithelium and enamel in unerupted
human teeth.
Arch Oral Biol **11** 999/1016 (1966)
- [109] Lutz, F., B. Lüscher, H. Ochsenbein, H. R. Mühlemann
Adhäsive Zahnheilkunde
Juris Druck & Verlag, Zürich, 1976
- [110] Lyon, D. G., A. I. Darling
Orientation of the crystallites in human dental enamel.
Brit Dent J **102** 483/488 (1957)
- [111] Mardaga, W. J., I. L. Shannon
Decreasing the depth of etch for direct bonding in
orthodontics.
J Clinical Orth **16** 130/132 (1982)

- [112] Martin, F. E., R. W. Bryant
Acid etching of enamel cavity walls.
Aust Dent J **29** 308/314 (1984)
- [113] Masuhara, E.
Über die Chemie eines neuen haftfähigen Kunststoff-
Füllungsmaterials.
Dtsch Zahnärztl Z **24** 620/628 (1969)
- [114] Masuhara, E.
Die neuentwickelten haftfähigen Kunststoffe.
Dtsch Zahnärztl Z **37** 155/159 (1982)
- [115] Matsumura, H., N. Nakabayashi
Adhesive 4-META/MMA-TBB opaque resin with poly(methyl
methacrylate)-coated Titaniumdioxide.
J Dent Res **67** 29/32 (1988)
- [116] McInnes-Ledoux, P., J. C. Austin, P. E. Cleaton-Jones
Effect of citric acid pretreatment on dentinal cavity walls.
J Prosth Dent **52** 353/358 (1984)
- [117] Meckel, A. H., W. J. Griebstein, R. J. Neal
Structure of mature human dental enamel as observed by
electron microscopy.
Arch Oral Biol **10** 775/783 (1965)
- [118] Meola, M. T., G. Papaccio
A scanning electron microscop study of the effect of etching
time and mechanical pre-treatment on the pattern of acid
etching on the enamel primary teeth.
Int Dent J **36** 49/53 (1986)
- [119] Meryon, S. D., R. S. Tobias, K. J. Jakaman
Smear removal agents. A quantitative study in vitro and in
vivo.
J Prosth Dent **57** 174/179 (1987)
- [120] Mjör, J. A.
Human coronal dentine: Structure and reactions.
Oral Surg **33** 810/823 (1972)
- [121] Monteiro jr., S., H. Sirgujons, M. L. Swartz,
R. W. Phillips, B. F. Rhodes
Evaluation of materials and techniques for restoration of
erosion areas.
J Prosth Dent **53** 434/442 (1986)
- [122] Munksgaard, E. C., E. Asmussen
Bond strength between dentin and restorative resins mediated
by mixtures of HEMA and Glutaraldehyde.
J Dent Res **63** 1087/1089 (1984).
- [123] Munksgaard, E. C., E. Asmussen
Dentin-polymer bond mediated by Glutaraldehyde/HEMA.
Scand J Dent Res **93** 463/466 (1985).
- [124] Munksgaard, E. C., E. K. Hansen, E. Asmussen
Effect of 5 adhesives on the adaptation of resin in dentin

- cavities.
Scand J Dent Res **92** 544/548 (1984)
- [125] Munksgaard, E. C., M. Irie
Dentin-polymer bond established by GLUMA and tested by thermal stress.
Scand J Dent Res **95** 185/190 (1987)
- [126] Munksgaard, E. C., K. Itoh, E. Asmussen, K. D. Jörgensen
Effect of combining dentin bonding agents.
Scand J Dent Res **93** 377/380 (1985)
- [127] Munksgaard, E. C., M. Irie, E. Asmussen
Dentin-polymer bond promoted by GLUMA and various resins.
J Dent Res **64** 1409/1411 (1985).
- [128] Munksgaard, E. C., K. Itoh, K. D. Jörgensen
Dentin-polymer bond in resin fillings tested in vitro by thermo- and load-cycling.
J Dent Res **64** 144/146 (1985)
- [129] Musil, R., H.-J. Tiller
Der Kunststoff-Metall-Verbund in der zahnärztlichen Prothetik, Reihe Zahnärztliche Fortbildung
Verlag VEB J. A. Barth, Leipzig, 1988
- [130] Musil, R.
Silanisieren einer Metalloberfläche.
Phillip Journal **5** 29/32 (1988)
- [131] Musil, R.
Klinische Bewährung des Silicoater-Verfahrens aus der Sicht dreijähriger Erfahrung.
dental-labor **35** 1709/1715 (1987)
- [132] Nakabayashi, N., K. Kojima, E. Masuhara
The promotion of adhesion by infiltration of monomers into tooth substrates.
J Biomed Mat Res **16** 265/273 (1982)
- [133] Nakabayashi, N., E. Masuhara, E. Mochida, I. Ohmori
Development of adhesive pit and fissure sealants using a MMA-resin initiated by a tri-n-butyl borane derivative.
J Biomed Mat Res **12** 149/165 (1978)
- [134] Nakabayashi, N.
Bonding of restorative materials to dentine: the present status in Japan.
Int Dent J **35** 145/154 (1985)
- [135] Newesely, H. in R. Voß, H. Meiners
Fortschritte der Zahnärztlichen Prothetik und Werkstoffkunde, Band I, Zemente, Composites, Adhäsive und Kleber, S. 392/411
Carl Hanser Verlag, München, 1980
- [134] Newesely, H., R. Janda in R. Voß, H. Meiners
Fortschritte der Zahnärztlichen Prothetik und Werkstoffkunde, Band II, Zemente, Composites, Adhäsive und Kleber, S. 284/303
Carl Hanser Verlag, München, 1984

- [135] Newesely, H.
Zur Noxe durch den Ätzzvorgang mit Säuren bei der
Schmelzversiegelung.
Dtsch Zahnärztl Z **30** 508/512 (1975)
- [136] Newesely, H.
Beitrag zur Strukturbestimmung des Carbonatanteiles in der
Zahnhartsubstanz.
Arch Oral Biol Suppl **5** 293/302 (1962)
- [137] Nolden, R.
Bonding of restorative materials to dentine: the present
status in the Federal Republic of Germany.
Int Dent J **35** 166/172 (1985)
- [138] Nylen, M. U.
Recent electron microscopic and allied investigations into
the normal structure of human enamel.
Int Dent J **17** 719/733 (1967)
- [139] Odén, A., G. Oilo
Tensile bond strength of dentin adhesives.
Dent Mat **2** 207/213 (1986)
- [140] Orams, H. J.
An examination of the prism core, prism sheath, and
interprismatic substance using the electron microscop.
Aust Dent J **11** 93/104 (1966)
- [141] Pashley, D. H., G. D. Derkson, L. Tao, M. Derkson,
S. Kalathoor
The effects of a multistep dentin bonding system on dentin
permeability.
Dent Mat **4** 60/63 (1988)
- [142] Perdok, W. G., G. Gustafson
X-ray diffraction studies of the insoluble protein in mature
human enamel.
Arch Oral Biol Suppl **4** 70/75 (1961)
- [143] Petrin, P.
Rasterelektronenoptischer Nachweis der Dentinhaftung eines
neuentwickelten Bonding-Systemes.
österr Z Stomat **80** 367/371 (1983)
- [144] Plant, C. G., R. S. Tobias, R. M. Browne
Pulpal response to an experimental adhesion promoter.
J Oral Pathol **15** 196/200 (1986)
- [145] Plueddemann, E. P.
Adhesion through silan coupling agents.
J Adhesion **2** 184/201 (1970)
- [146] Pönnighaus, H., O. Komma
Silanisieren nach eigener Rezeptur. Haft-Verbund-System auf
chemischer Basis.
dental-labor **35** 1379/1382 (1987)
- [147] Poole, D. F. G., A. W. Brooks

- The arrangement of crystallites in enamel prisms.
Arch Oral Biol **5** 14/26 (1961)
- [148] Poole, D. F. G., N. W. Johnson
The effects of different demineralizing agents on human enamel surfaces studied by scanning electron microscopy.
Arch Oral Biol **12** 1621/1634 (1967)
- [149] Qvist, V., J. Qvist
Effect of ethanol and NPG-GMA on replica patterns on composite restorations performed in vivo in acid etched cavities.
Scand J Dent Res **93** 371/376 (1985)
- [150] Qvist, V.
Marginal adaptation of composite restorations performed in vivo with different acid-etch procedures.
Scand J Dent Res **93** 68/75 (1985)
- [151] Qvist, V., J. Qvist
Replica patterns on composite restorations performed in vivo with different acid-etch procedures.
Scand J Dent Res **93** 360/370 (1985)
- [152] Reinhardt, K.-J., J. Vahl
Ein rasterelektronenmikroskopischer Nachweis der Eindringtiefe von Schmelzadhäsiven in geätzten Zahnschmelz.
Dtsch Zahnärztl Z **34** 403/405 (1979)
- [153] Reinhardt, K.-J., J. Vahl
Oberfläche und Benetzbarkeit von geätztem und fluoridiertem Schmelz.
Dtsch Zahnärztl Z **34** 885/891 (1979)
- [154] Reppel, P.-D.
Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung des Verbundes von silanisierten Metalloberflächen und Verblendkunststoffen.
Dtsch Zahnärztl Z **42** 368/373 (1987)
- [155] Retief, D. H.
Effect of conditioning the enamel surface with phosphoric acid.
J Dent Res **52** 333/341 (1973)
- [156] Retief, D. H., J. C. Middleton, H. C. Jamison
Optimal concentration of phosphoric acid as an etching agent. Part III: enamel wettability studies.
J Prosth Dent **53** 42/46 (1985)
- [157] Retief, D. H.
A comparative study of three etching solutions: effects on enamel surface and enamel-adhesive interface.
J Oral Rehab **2** 75/96 (1975)
- [158] Retief, D. H., H. J. Busscher, P. de Boer, W. L. Jongebloed, J. Arend
A laboratory evaluation of three etching solutions.
Dent Mat **2** 202/206 (1986)
- [159] Reynolds, G. E. J. in D. J. Alner

Aspects of Adhesion, Band 6, S. 96
University of London Press, London, 1971

- [160] Rieth, P.
Entwicklung der Frontzahnfüllungskunststoffe.
Zahnärztl Mitt **68** 316/321 (1978)
- [161] Rinderer, E.
Ein klinischer Erfahrungsbericht über einen neuen
Haftvermittler zwischen Dentin und Kunststoff-
Füllungsmaterial.
Quintessenz **35** 671/677 (1984)
- [162] Ripa, L. W., A. J. Gwinnett, M. G. Buonocore
The "prismless" outer layer of deciduous and permanent teeth.
Arch Oral Biol **11** 41/48 (1966)
- [163] Ripa, L. W.
The histology of early carious lesions in primary teeth with
special reference to a "prismless" outer layer of primary
enamel.
J Dent Res **45** 5/11 (1966)
- [164] Rönholm, E.
The amelogenesis of human teeth as revealed by electron
microscopy. II: The development of the enamel crystallites.
J Ultrastruct Res **6** 249/303 (1962)
- [165] Roulet, J.-F.
Degradation of Dental Polymers
Karger Verlag, Basel, 1987
- [166] Schaller, H. G., B. Klaiber, W. Götze, M. Benz
Toxizitätsbestimmung von Dentin- und Schmelzadhäsiven sowie
Kavitätenlacken an der Zellkultur.
Dtsch Zahnärztl Z **40** 929/934 (1985)
- [167] Schmid, H., F. Lutz, E. Hirsbrunner
Klasse-V-Füllungen mit Super-Bond, 2-Jahres-Resultate.
Schweiz Mschr Zahnmed **96** 679/687 (1986)
- [168] Schröder, H. E.
Orale Strukturbiologie. Entwicklungsgeschichte, Struktur und
Funktion normaler Hart- und Weichgewebe in der Mundhöhle, 2.
Auflage
Thieme Verlag, Stuttgart, (1982)
- [169] Seichter, U.
REM-Untersuchungen über den zervikalen Randspalt bei
Komposit-Restaurationen mit Haftvermittlern.
Dtsch Zahnärztl Z **41** 739/742 (1986)
- [170] Sheykholeslam, Z., M. G. Buonocore
Bonding of resin to phosphoric acid-etched enamel surfaces of
permanent and deciduous teeth.
J Dent Res **51** 1572/1576 (1972)
- [171] Skudelny, D.
Silanisierte Füllstoffe und ihre Einsatzgebiete.
Kunststoffe **77** 1153/1156 (1987)

- [172] Soetopo, J., D. R. Beech, J. L. Hardwick
Mechanisms of adhesion of polymers to acid etched enamel.
J Oral Rehab **5** 69/80 (1978)
- [173] Speirs, R. L.
The nature of surface enamel in human teeth.
Calc Tiss Res **8** 1/16 (1971)
- [174] Spreter von Kreudenstein, Th., J. Stüben
Dentinstoffwechselstudien.
Dtsch Zahnärztl Z **10** 1178/1182 (1955)
- [175] Staehle, H. J.
Experimentelle Untersuchungen von drei verschiedenen
zahnärztlichen Präparaten am Dentin bei unterschiedlichen
Versuchsbedingungen.
Dtsch Zahnärztl Z **41** 743/746 (1986)
- [176] Staehle, H. J., W. Hoppe
Über die Versorgung der Dentinwunde.
ZWR **97** 534/547 (1988)
- [177] Stanford, J. W.
Bonding of restorative materials to dentine.
Int Dent J **35** 133/138 (1985)
- [178] Stanford, J. W., Z. Sabri, S. Jose
A comparison of the effectiveness of dentine bonding agents.
Int Dent J **35** 139/144 (1985)
- [179] Swancar, J. R., D. B. Scott, Z. Njemirovskij
Studies on the structure of human enamel by the replica
method.
J Dent Res **49** 1025/1033 (1970)
- [180] Syrrist, A., G. Gustafson
A contribution to the technique of the electron microscopy of
dentine.
Odontol Fören T **59** 500/513 (1951)
- [181] Tao, L., D. H. Pashley
Dentin perfusion effects on the shear bond strengths of
bonding agents to dentin.
Dent Mat **5** 181/184 (1989)
- [182] Tokahashi, A.
An invitro study on the effects of various agents on dentin
permeability.
Bull Kanagawa Dent Coll **14** 5/15 (1986)
- [183] Triadan, H.
Restauration: Adhäsiv-Technik am Zahnhartgewebe (Schmelz und
Dentin).
Quintessenz **36** 33/37 (1985)
- [184] Tsatsa, B. G., R. M. Frank
Ultrastructure of the dentinal tubular substances near the
dentino/enamel junction.
Calcif Tiss Res **9** 238/242 (1972)

- [185] Tyas, M. J.
Clinical evaluation of two materials for the bonding of
composite resins to dentine: one-year-results.
Aust Dent J **33** 5/8 (1988)
- [186] Tyler, J. E.
Comparative dissolution studies on human enamel and
fluorapatite.
Caries Res **4** 23/30 (1970)
- [187] Vahl, J., Cl. Wosiewicz
Feinreliefstudien konditionierter Schmelzflächen und ihrer
Adhäsiv-Matrizen bei der Zahnschmelzversiegelung.
Dtsch Zahnärztl Z **31** 35/46 (1976)
- [188] Vanherle, G., M. Verschueren, P. Lambrechts, M. Braem
Clinical investigations of dental adhesive systems. Part I:
An in vivo study.
J Prosth Dent **55** 157/163 (1986)
- [189] Zidan, O., G. Hill
Phosphoric acid concentration: Enamel surface loss and
bonding strength.
J Prosth Dent **55** 388/392 (1986)
- [190] Zidan, O., O. Gomez-Marin, T. Tsuchiya
A comparative study of the effects of dentinal bonding agents
and adaptation techniques on marginal gaps in class V
cavities.
J Dent Res **66** 716/721 (1987)

Literatur zu Kapitel 6

- [1] Janda, R., B. Eppinger
Photopolymerisierbarer phosphathaltiger dentaler
Haftvermittler-Lack
Deutsches Patent DE 34 14 163, 1987
Photopolymerizable phosphate-containing adhesion promoting
dental composition
US Patent 4,640,936, 1987

- [2] Janda, R., B. Eppinger
Photopolymerisierbarer dentaler Haftvermittler-Lack
Deutsches Patent DE 34 14 164, 1987
Photopolymerizable adhesion promoting dental composition
US Patent 4,636,533, 1987

Literatur zu Kapitel 7

- [1] Abendroth, R., K. Bößmann
Variationen der Ätzmuster an Schmelzoberflächen nach
Behandlung mit verschiedenen Ätzmitteln.
Dtsch Zahnärztl Z **34** 181/184 (1979)
- [2] Abramovisch, A.
Enamel surface treated with polyacrylate dental cement.
J Dent Res **56** 471/473 (1977)
- [3] Adriaens, P. A., J. de Doever
Struktur des Dentins im Rasterelektronenmikroskop:
Konsequenzen für die Klinik.
Stomatol DDR **31** 736/753 (1981)
- [4] Anderson, Th. F.
Techniques for the preservation of three dimensional
structure in preparing specimens for the electron microscope
Trans N Y Acad. Sci Ser II **13** 130/134 (1951)
- [5] Arend, J., T. Dijkman, J. Christoffersen
Average mineral loss in enamel during demineralization.
Caries Res **21** 249/254 (1987)
- [6] Asmussen, E., R. L. Bowen
Effect of acidic pretreatment on adhesion to dentin mediated
by GLUMA.
J Dent Res **66** 1386/1388 (1977)
- [7] Barber, V. C., A. Boyde
Scanning electron microscopic studies of cilia.
Z Zellforsch **84** 269/284 (1968)
- [8] Bartheld, F. von
Membrane phenomena in carious dissolution of teeth.
Arch Oral Biol Suppl **6** 284/303 (1961)
- [9] Berry, E. A., W. N. van der Lehr, H. K. Herrin
Dentin surface treatments for the removal of the smear layer:
an SEM study.
J Am Dent Ass **115** 65/67 (1987)
- [10] Böhm, E.
Tieftemperaturmethoden und ihre Anwendung zur Präparation
biologischer Objekte für Oberflächenuntersuchungen im REM.
Beitr elektronenmikroskop Direktabb **4** 563/572 (1971)
- [11] Bowen, R. L.
Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues.
XXII. The effect of a cleanser, mordant, and PolySAC on
adhesion of a composite resin and dentin.
J Dent Res **59** 809/814 (1980)
- [12] Boyde, A., C. Wood
Preparation of animal tissues for surface scanning electron
microscopy.
J Microscopy **90** 221/249 (1969)
- [13] Brännström, M., G. Johnson

Effect of various conditioners and cleaning agents on prepared dentin surfaces: A scanning electron microscopic investigation.

J Prost Dent **31** 422/430 (1974)

- [14] Brännström, M., K. J. Nordenvall
Bacterial penetration, pulpal reaction and the inner surface of Concise enamel bond. Composite fillings in etched and unetched cavities.
J Dent Res **57** 3/6 (1978)
- [15] Buonocore, M. G.
A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces.
J Dent Res **34** 849/853 (1955)
- [16] Buonocore, M. G., A. Matsui, A. J. Gwinnett
Penetration of resin dental materials into enamel surfaces with reference to bonding.
Arch Oral Biol **13** 61/70 (1968)
- [17] Cape, A. T., P. C. Kitchen
Histologic phenomena of tooth tissues as observed under polarized light; with a note on the roentgen-ray spectra of enamel and dentin.
J Am Dent Ass **17** 193/227 (1930)
- [18] Castagnola, C., J. Wirz, R. Garberoglio
Die Schmelzätzung für die konservierende Zahnbehandlung
Schweiz M'schr Zahnheilkd **85** 975/1011 (1975)
- [19] Chan, D. C. N., M. E. Jensen
Dentin permeability to phosphoric acid: effect of treatments with bonding resin.
Dent Mat J **2** 251/256 (1986)
- [20] Darling, A. I.
Studies of the early lesions of enamel caries with transmitted light, polarized light, and radiography, I + II.
Brit Dent J **101** 289/297, 329/341 (1956)
- [21] De Bault, L. E.
A critical point drying technique for SEM of tissue culture cells grown on plastic substratum.
Scanning electron microscopy, IITR, 317/324 (1973)
- [22] Dennison, J. B., R. G. Craig
Characterization of enamel surfaces prepared with commercial and experimental etchants.
J Am Dent Ass **97** 799/805 (1978)
- [23] Dijken, J. W. V. van, P. Hörstedt
In vivo adaptation of restorative materials to dentin.
J Prost Dent **56** 677/681 (1986)
- [24] Dippel, J. W., J. M. P. M. Borggreven,
P. M. M. Hoppenbrowers
Morphology and permeability of the dentinal smear layer.
J Prost Dent **52** 657/662 (1984)

- [25] Duff, E. J., E. K. M. Motayam
Some etching solutions supplied with adhesive restorative dental materials
Brit Dent J **139** 283/285 (1975)
- [26] Gabriel, G., H. G. Klinger
Untersuchungen zur Grobstruktur geätzter Schmelzoberflächen.
Dtsch Zahnärztl Z **31** 817/818 (1976)
- [27] Gottlieb, E. W., D. H. Retief, H. C. Jamison
An optimal concentration of phosphoric acid as an etching agent. Part I: Tensile bond strength studies.
J Prosth Dent **48** 48/51 (1982)
- [28] Gray, J. A.
Kinetics of enamel dissolution during formation of incipient caries like lesions.
Arch Oral Biol **11** 397/421 (1966)
- [29] Gross, J. D., D. H. Retief, E. C. Bradley
An optimal concentration of phosphoric acid as an etching agent. Part II: Microleakage studies.
J Prosth Dent **52** 786/789 (1984)
- [30] Gustafson, G.
The histopathology of caries of human dental enamel with special reference to the divisions of the carious lesions into zones.
Acta Odont Scand **15** 13/55 (1957)
- [31] Gwinnett, A. J.
Histologic changes in human enamel following treatment with acidic adhesive conditioning agents.
Arch Oral Biol **16** 731/738 (1971)
- [32] Hals, E., T. Mörch, H. F. Sand
Effect of lactate buffers on dental enamel in vitro.
Acta Odont Scand **12** 85/122 (1955)
- [33] Harders-Steinhäuser, M.
Polarisationsoptische Erforschung der Struktur des Zahnschmelzes Koloidzshr **83** 86/98 (1938)
- [34] Helmcke, J.-G.
Elektronenmikroskopische Strukturuntersuchungen an gesunden und kranken Zähnen.
Dtsch Zahnärztl Z **10** 1461/1478 (1955)
- [35] Hicks, M. J.
A polarized light and scanning electron microscopic study of sodium fluoride treated, acid-etched, carious-like lesions of human enamel.
Arch Oral Biol **31** 652/660 (1986)
- [36] Hicks, M. J., L. M. Silverstone
Internal morphology of surface zones from acid-etched caries-like lesions. A scanning electron microscopic study.
J Dent Res **64** 1296/1301 (1985)

- [37] Hinrichsen, C. F. L., M. B. Engel
Fine structure of partially demineralized enamel.
Arch Oral Biol **11** 65/93 (1966)
- [38] Hoffmann, S.
Variations in surface resistance to enamel etching.
J Dent Res **51** 795/799 (1972)
- [39] Hoffmann, S., W. S. McEwan, Ch. M. Drew
Scanning electron microscope studies of EDTA-treated enamel.
J Dent Res **48** 1234/1242 (1969)
- [40] Höhling, H.-J.
Elektronenmikroskopische Untersuchungen am Zahnschmelz und Dentin.
Dtsch Zahnärztebl **15** 119/124 (1961)
- [41] Isokawa, S., Y. Toda, K. Kubota
A scanning electron microscopic observation of etched human peritubular dentin.
Arch Oral Biol **15** 1303/1306 (1970)
- [42] Janda, R.
Die Konditionierung der Zahnhartsubstanzen mit Säuren und Komplexbildnern. Teil I: Der Zahnschmelz.
Phillip Journal **5** 210 (1988)
- [43] Janda, R.
Die Konditionierung der Zahnhartsubstanzen mit Säuren und Komplexbildnern. Teil II: Das Dentin.
Phillip Journal **5** 265 (1988)
- [44] Jedrychowski, J. R., A. A. Caputo, J. Prola
Influence of ferric chloride mordant solution on resin-dentin retention.
J Dent Res **60** 134/138 (1981)
- [45] Johansen, E.
Microstructure of enamel and dentin.
J Dent Res **43** 1007/1020 (1964)
- [46] Johansen, E., H. F. Parks
Electron microscopic observations on sound human dentine.
Arch Oral Biol **7** 185/193 (1962)
- [47] Johnson, N. W., D. F. G. Poole, J. E. Tyler
Factors affecting the differential dissolution of human enamel in acid and EDTA. A scanning electron microscope study.
Arch Oral Biol **16** 385/396 (1971)
- [48] Johnson, N. W.
Differences in the shape of human enamel crystallites after partial destruction by caries, EDTA, and various acids.
Arch Oral Biol **11** 1421/1424 (1966)
- [49] Johnson, N. W.
Some aspects of the ultrastructure of early human enamel caries seen with the electron microscope.
Arch Oral Biol **12** 1505/1521 (1967)

- [50] Jörgensen, K. D., H. Shimokobe
Adaptation of resinous restorative materials to acid etched enamel surfaces.
Scand J Dent Res **83** 31/36 (1975)
- [51] Kochavi, D., I. Gedalia, J. Anaise
Effect of conditioning with fluoride and phosphoric acid on enamel surfaces as evaluated by scanning electron microscopy and fluoride incorporation.
J Dent Res **54** 304/309 (1975)
- [52] Konishi, R. N., D. T. Turner
Deformation and fracture of dentinal adhesive resins.
Dent Mat J **1** 43/47 (1985)
- [52a] Kramer, I. R. H.
The relationship between dentine sensitivity and movements in the contents of the dentinal tubules.
Brit Dent J **98** 391/392 (1955)
- [53] Kubota, K.
Scanning electron microscopic observations of longitudinally sectioned dentinal tubules.
J Nihon Univ Sch Dent **11** 140/143 (1969)
- [54] Lee jr., H. L.
Effect of acid etchants on dentin.
J Prost Dent **52** 1228/1233 (1973)
- [55] Lenz, H.
Elektronenmikroskopische Untersuchungen bei beginnender Schmelzkaries.
Zahnärztl Rdsch **65** 286/289 (1956)
- [56] Lewis, E. R., M. K. Nemanic
Critical point drying techniques.
Scanning electron microscopy, IITR, 767/774 (1973)
- [57] Lindemann, R. A., W. R. Hume, R. B. Wolcott
Dentin permeability and pulpal response to EDTA.
J Prost Dent **53** 3341/3343 (1985)
- [58] Lutz, F.
Die Adhäsiv-Versiegelung.
Schweiz M'schr Zahnheilk **84** 1082/1112 (1974)
- [59] Lutz, F., R. Burkart
Das Conciser-Enamel-Bond-System, eine Alternative?
Schweiz Mschr Zahnheilk **84** 1113/1129 (1974)
- [60] Manson-Rahemtulla, B., H. C. Jamison
Effect of concentrations of phosphoric acid on enamel dissolution.
J Prost Dent **51** 495/498 (1984)
- [61] Mardaga, W. J., I. L. Shannon
Decreasing the depth of etch for direct bonding in orthodontics.
J Clinical Orth **16** 130/132 (1982)

- [62] Martin, F. E., R. W. Bryant
Acid etching of enamel cavity walls.
Aust Dent J **29** 308/314 (1984)
- [63] Martin, J. J.
Chelation or metal-binding as a new approach to the problem
of dental caries.
Euclides Madrid, Vol. XIV, 311/317 (1954)
- [64] McInnes-Ledoux, P., J. C. Austin, P. E. Cleaton-Jones
Effect of citric acid pretreatment on dentinal cavity walls.
J Prosth Dent **52** 353/358 (1984)
- [65] Meola, M. T., G. Papaccio
A scanning electron microscop study of the effect of etching
time and mechanical pre-treatment on the pattern of acid
etching on the enamel primary teeth.
Int Dent J **36** 49/53 (1986)
- [66] Meryon, S. D., R. S. Tobias, K. J. Jakaman
Smear removal agents. A quantitative study in vitro and in
vivo.
J Prosth Dent **57** 174/179 (1987)
- [67] Mühlemann, H. R.
Experimental modifications of the enamel surface.
Hel Odont Acta **4** 5/24 (1960)
- [68] Müller, G., A. Schait
Differences in replicas of intact enamel decalcified in acid
of EDTA.
Helv Odont Acta **1** 5/8 (1957)
- [69] Nath, N., F. Brudevold
Microradiographic and polarized-light studies of artificially
produced lesions.
J Dent Res **30** 233/240 (1960)
- [70] Nemanic, M. K.
Critical point drying, cryofracture, and serial sectioning.
Scanning electron microscopy, IITR, 297/304 (1972)
- [71] Newesely, H.
Zur Noxe durch den Ätztvorgang mit Säuren bei der Schmelz-
versiegelung.
Dtsch Zahnärztl Z **30** 508/512 (1975)
- [72] Nichol, T., G. Judd, G. S. Ansell
A two stage model for human enamel demineralization as
determined by scanning electron microscope analysis.
J Dent Res **52** 487/493 (1973)
- [73] Osborn, J. W.
Variations in structure and development of enamel.
In: Dental enamel development, structure, and caries.
Munksgaard, Copenhagen
Oral Science Review **3** 3/83 (1973)
- [74] Pawley, J., St. Dole

A totally automatic critical point dryer.
Scanning electron microscopy, IITR, 287/294 (1976)

- [75] Poole, D. F. G., N. W. Johnson
The effects of different demineralizing agents on human enamel surfaces studied by scanning electron microscopy.
Arch Oral Biol **12** 1621/1634 (1967)
- [76] Powis, D. R.
Improved adhesion of a glass ionomer cement to dentin and enamel.
J Dent Res **61** 1416/1422 (1982)
- [77] Prévost, A. P., J. L. Fuller, L. C. Peterson
Composite and intermediate resin tag formation in acid etched enamel. A scanning electron microscopy evaluation.
J Dent Res **52** 204/207 (1984)
- [78] Qvist, V., J. Qvist
Effect of ethanol and NPG-GMA on replica patterns on composite restorations performed in vivo in acid etched cavities.
Scand J Dent Res **93** 371/376 (1985)
- [79] Qvist, V.
Marginal adaptation of composite restorations performed in vivo with different acid-etch procedures.
Scand J Dent Res **93** 68/75 (1985)
- [80] Qvist, V., J. Qvist
Replica patterns on composite restorations performed in vivo with different acid-etch procedures.
Scand J Dent Res **93** 360/370 (1985)
- [81] Qvist, V., J. Qvist
Replica patterns on composite restorations performed in vitro with different acid-etch procedures and dentin adhesives.
Scand J Dent Res **95** 87/93 (1987)
- [82] Ravnik, C., H. F. Sand, T. Mörch
Enamel lesions produced in vitro by solutions of EDTA and EDTA-sodiumsalts.
Acta Odont Scand **20** 349/358 (1962)
- [83] Reimer, L., G. Pfefferkorn
Rasterelektronenmikroskopie
Springer Verlag, Berlin, 1977
- [84] Reinhardt, K.-J., J. Vahl
Ein rasterelektronenmikroskopischer Nachweis der Eindringtiefe von Schmelzadhäsiven in geätzten Zahnschmelz.
Dtsch Zahnärztl Z **34** 403/405 (1979)
- [85] Reinhardt, K.-J., J. Vahl
Oberfläche und Benetzbarkeit von geätztem und fluoridiertem Schmelz.
Dtsch Zahnärztl Z **34** 885/891 (1979)
- [86] Retief, D. H.
Effect of conditioning the enamel surface with phosphoric acid.

- J Dent Res **52** 333/341 (1973)
- [87] Retief, D. H., J. C. Middleton, H. C. Jamison
Optimal concentration of phosphoric acid as an etching agent.
Part III: enamel wettability studies.
J Prost Dent **53** 42/46 (1985)
- [88] Retief, D. H.
A comparative study of three etching solutions: effects on
enamel surface and enamel-adhesive interface.
J Oral Rehab **2** 75/96 (1975)
- [89] Retief, D. H., H. J. Busscher, P. de Boer,
W. L. Jongebloed, J. Arend
A laboratory evaluation of three etching solutions.
Dent Mat **2** 202/206 (1986)
- [90] Roulet, J.-F.
Freie Universität Berlin, Zahnklinik Nord
persönliche Mitteilung
- [91] Roulet, J.-F., P.-Y. Michellod
La dessiccation d'obturations en composite pour l'étude au
microscope électronique à balayage - une étude
méthodologique.
Rev mens suisse Odonto-stomatol **94** 1049/1060 (1984)
- [92] Scott, D. B., J. W. Simmelink, V. Nygaard
Structural aspects of dental caries.
J Dent Res **53** 165/178 (1974)
- [93] Sharpe, A. N.
Influence of crystal orientation in human enamel on its
reactivity to acid as shown by high resolution microradio-
graphy.
Arch Oral Biol **12** 583/591 (1967)
- [94] Sheykholeslam, Z., M. G. Buonocore
Bonding of resin to phosphoric acid-etched enamel surfaces of
permanent and deciduous teeth.
J Dent Res **51** 1572/1576 (1972)
- [95] Shoof, F. R.
Oral anatomy and histology: Further electron microscope
studies on dentine.
Oral Surg **9** 432/443 (1956)
- [96] Silverstone, L. M.
Variation in the pattern of acid etching of human dental
enamel examined by scanning electron microscopy.
Caries Res **9** 373/387 (1975)
- [97] Silverstone, L. M.
The primary translucent zone of enamel caries and of
artificial caries-like lesions.
Brit Dent J **120** 46/47 (1966)
- [98] Silverstone, L. M.
Observation on the dark zone in early enamel caries and
artificial caries-like lesions.

Caries Res 1 261/274 (1967)

- [99] Silverstone, L. M.
The surface zone in caries and in caries-like lesions produced in vitro.
Brit Dent J **125** 145/157 (1968)
- [100] Simmelink, J. W., V. A. Nygaard, D. B. Scott
Theory of the sequece of human and rot enamel on dissolution by acid and by EDTA. A correlated scanning an transmission electron microscope study.
Arch Oral Biol **19** 183/197 (1974)
- [101] Soetopo, J., D. R. Beech, J. L. Hardwick
Mechanisms of adhesion of polymers to acid etched enamel.
J Oral Rehab **5** 69/80 (1978)
- [102] Soni, N. N., F. Brudevold
Microradiographic and polarized-light studies of artficial produced lesions.
J Dent Res **39** 233/240 (1960)
- [103] Sparrius, O., E. S. Grossman
The effesct of enamel etchants and a cleaning agent on cut dentine: An in vitro study.
Elec Microsc Soc South Afr Proc **15** 179/180 (1985)
- [104] Stanford, J. W., Z. Sabri, S. Jose
A comparison of the effectiveness of dentine bonding agents.
Int Dent J **35** 139/144 (1985)
- [105] Tokahashi, A.
An in vitro study on the effects of various agents on dentin permeability.
Bull Kanagawa Dent Coll **14** 5/15 (1986)
- [106] Vahl, J., Cl. Wosiewicz
Feinreliefstudien konditionierter Schmelzflächen und ihrer Adhäsi-Matrizen bei der Zahnschmelzversiegelung.
Dtsch Zahnärztl Z **31** 35/46 (1976)
- [107] Vahl, J.
Elektronenmikroskopische Ultra-Dünnschnitt-untersuchungen an Zähnen mit Schmelzflecken, herrührend von initialer Karies, artifizieller Karies und Mineralisationsstörungen.
Dtsch Zahnärztl Z **21** 987/989 (1966)
- [108] Vaidyanathan, J. T. K. Vaidyanathan, A. Shulman
Demineralization and ion binding action of polycarboxylate cement liquid on human dental enamel.
J Biomed Mat Res **18** 871/880 (1984)
- [109] Wandelt, S.
Über die Wirkung von Chelatoren auf die Zahnhartsubstanz.
Dtsch Zahnärztl Z **14** 1255/1270 (1959)
- [110] Watters, W. B., R. C. Buck
An improved simple method of specimen preparation for replicas or scanning electron microscopy.
J Microscopy **94** 185/187 (1971)

- [111] Wei, St. H. Y., J. S. Wefel
In vitro interaction between the surface of enamel white
spots and calcifying solution.
J Dent Res **55** 135/141 (1976)

- [112] Zidan, O., G. Hill
Phosphoric acid concentration: Enamel surface loss and
bonding strength.
J Prosth Dent **55** 388/392 (1986)

Literatur zu Kapitel 8

- [1] Buonocore, M. G., A. Matsui, A. J. Gwinnett
Penetration of resin dental materials into enamel surfaces
with reference to bonding.
Arch Oral Biol **13** 61/70 (1968)
- [2] Causton, B. E.
Improved bonding of composite restorative to dentine.
Brit Dent J **156** 93/95 (1984)
- [3] Eliades, G. C., A. A. Caputo, G. J. Vougiouklaki
Composition, wetting properties and bond strength with dentin
of 6 new dentin adhesives.
Dent Mat **1** 170/176 (1985)
- [4] Janda, R., B. Eppinger
Photopolymerisierbarer phosphathaltiger dentaler Haftver-
mittler-Lack.
Deutsches Patent DE 34 14 163, 1987
Photopolymerizable phosphate-containing adhesion promoting
dental composition
US Patent 4,640,936, 1987
- [5] Janda, R., B. Eppinger
Photopolymerisierbarer dentaler Haftvermittler-Lack
Deutsches Patent DE 34 14 164, 1987
Photopolymerizable adhesion promoting dental composition
US Patent 4,636,533, 1987
- [6] Odén, A., G. Oilo
Tensile bond strength of dentin adhesives.
Dent Mat **2** 207/213 (1986)
- [7] Petrin, P.
Rasterelektronenoptischer Nachweis der Dentinhaftung eines
neuentwickelten Bonding-Systemes.
Österr Z Stomat **80** 367/371 (1983)
- [8] Reinhardt, K.-J., J. Vahl
Ein rasterelektronenmikroskopischer Nachweis der Eindring-
tiefe von Schmelzadhäsiven in geätzten Zahnschmelz.
Dtsch Zahnärztl Z **34** 403/405 (1979)
- [9] Retief, D. H., H. J. Busscher, P. de Boer,
W. L. Jongebloed, J. Arend
A laboratory evaluation of three etching solutions.
Dent Mat **2** 202/206 (1986)
- [10] Seichter, U.
REM-Untersuchungen über den zervikalen Randspalt bei
Komposit-Restaurationen mit Haftvermittlern.
Dtsch Zahnärztl Z **41** 739/742 (1986)
- [11] Staehle, H. J.
Experimentelle Untersuchungen von drei verschiedenen
zahnärztlichen Präparaten am Dentin bei unterschiedlichen
Versuchsbedingungen.
Dtsch Zahnärztl Z **41** 743/746 (1986)

- [12] Stanford, J. W., Z. Sabri, S. Jose
A comparison of the effectiveness of dentine bonding agents.
Int Dent J **35** 139/144 (1985)
- [13] Tao, L., D. H. Pashley
Dentin perfusion effects on the shear bond strengths of
bonding agents to dentin.
Dent Mat **5** 181/184 (1989)
- [14] Vahl, J., Cl. Wosiewicz
Feinreliefstudien konditionierter Schmelzflächen und ihrer
Adhäsiv-Matrizen bei der Zahnschmelzversiegelung.
Dtsch Zahnärztl Z **31** 35/46 (1976)
- [15] Zidan, O., G. Hill
Phosphoric acid concentration: Enamel surface loss and
bonding strength.
J Prosth Dent **55** 388/392 (1986)

Literatur zu Kapitel 9

- [1] Davidson, C. L., A. J. DeGee, A. J. Feilzer
The competition between the composite-dentin bond strength
and the polymerization contraction stress.
J Dent Res **63** 1396/1399 (1984)
- [2] Feilzer, A. J., A. J. DeGee, C. L. Davidson
Curing contraction of composites and glass-ionomer cements.
J Prosth Dent **59** 297/300 (1988)
- [3] Feilzer, A. J., A. J. DeGee, C. L. Davidson
Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration.
J Dent Res **66** 1636/1639 (1987)
- [4] Munksgaard, E. Ch., E. K. Hansen, H. Kato
Wall-to-wall polymerization contraction of composite resins
versus filler content. Scand.
J Dent Res **95** 526/531 (1987)
- [5] Patel, M. P., M. Braden, K. W. M. Davy
Polymerization shrinkage of methacrylate esters.
Biomat **8** 53/56 (1987)
- [6] Penn, R. W.
A recording dilatometer for measuring polymerization shrinkage.
Dent Mat **2** 78/79 (1986)
- [7] Soltész, U., P. Bath, B. Klaiber
Dimensional behaviour of dental composites due to polymerization shrinkage and water sorption.
Adv Biomat **6** 123/128 (1986)

12 Danksagungen

Herrn Prof. Dr. D. Heidemann, Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt, danke ich für wertvolle Hinweise zur Abfassung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. D. Windecker und Herrn Prof. Dr. W. Hohmann, Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt, danke ich für viele nützliche und anregende Gespräche.

Herrn Prof. Dr. G. Hinrichsen, Technische Universität Berlin, danke ich für die freundliche Unterstützung meiner Lehrveranstaltung am Fachbereich Werkstoffwissenschaften der Technischen Universität Berlin.

Ebenfalls danke ich Herrn Prof. Dr. H. Offermanns, Degussa AG, Frankfurt, der meine Bestrebungen stets positiv verfolgt und zahlreiche Hindernisse ausgeräumt hat.

Herrn G. Schmidt, Dentsply GmbH, verdanke ich es, daß diese Arbeit positiv abgeschlossen werden konnte.

Herrn Dr. W. Burgert, Freie Universität Berlin, danke ich für wertvolle fachliche Diskussionen sowie für die Unterstützung bei der Durchführung der analytischen Arbeiten.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Dr. H. Newesely, Freie Universität Berlin, für viele fachliche Hinweise.

Weiterhin danke ich Herrn H. Everts, Frau J. Rosansky sowie Frau B. Scheidereiter für die Mithilfe bei der Erstellung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

13 Lebenslauf

- 11.08.1953 als zweiter Sohn des Lehrers Rudolf Janda und seiner Ehefrau Gerda, gebr. Friedrich, in Berlin geboren.
- 1973 Reifeprüfung an der Luise-Henriette-Oberschule in Berlin-Tempelhof und Beginn des Chemiestudiums an der Freien Universität Berlin.
- 1975 Diplom-Vorprüfung.
- 1976 - 1978 Studentischer Tutor am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin.
- 1978 Mündliche Diplom-Prüfung bestanden. Anfertigung der Diplom-Arbeit am oben genannten Institut unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Heller. Zeugnis über die Diplom-Prüfung in Chemie am 29.05.1978. Beginn der Dissertation ebenfalls bei Herrn Prof. Dr. G. Heller.
- 1978 - 1979 Tätigkeit als Teilzeitassistent am selben Institut.
- 1979 Promotion am 17.08.1979 zum Dr. rer. nat.
- 1979 - 1980 Weiterbeschäftigung als wissenschaftlicher Assistent am mehrmals genannten Institut bis zum 31.07.1980.
- 1980 - 1981 Wissenschaftlicher Angestellter am Umweltbundesamtes in Berlin vom 01.08.1980 bis zum 30.09.1981.
- 1981 - 1985 Beschäftigt bei der Firma Kulzer & Co GmbH, Werheim/Ts., vom 01.10.1981 bis zum 30.06.1985.
- 1985 - 1989 Beschäftigt bei der Degussa AG, Geschäftsbereich Dental, vom 01.07.1985 bis zum 30.04.1989.
- 1986 Heirat mit Beate Segritz am 13.08.1986.
- 1989 Beginn meiner Tätigkeit bei der Firma Dentsply GmbH, Dreieich, am 01.05.1989.

Bad Homburg im Oktober 1990

Dr. Ralf Janda